

Elektronenspektroskopische Untersuchungen an funktionalisiertem Holz und Holzbestandteilen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Lothar Klarhöfer
aus Kassel

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
30.03.2009

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Albrecht Wolter
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
TU Clausthal

Hauptberichterstatter

Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Maus-Friedrichs
Institut für Physik und Physikalische Technologien
TU Clausthal

Berichterstatter

Prof. Dr. Wolfgang Viöl
Laser-Laboratorium Göttingen e.V. (LLG)

Danksagung

Eine solche Arbeit entsteht niemals ohne die Hilfe anderer. All denen, die ebenfalls zu dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken.

Zuerst möchte ich Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Maus-Friedrichs für die Betreuung dieser Arbeit und die ständige Hilfsbereitschaft sowie seinen fachlichen Rat und seine Kritik danken.

Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Viöl danke ich für die Übernahme des Korreferats sowie der Bereitstellung der Plasmaquelle. Den Mitarbeitern seines Labors, besonders Arndt Wolkenhauer, danke ich für die Lösung meiner „Plasmaprobleme“.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. V. Kempter danke ich für die vielen lebhaften Diskussionen und die wesentlichen Beiträge zum Verständnis der Messungen und für die vielen, wenn auch nur gedanklichen, Ausflüge in die Berge.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit. Hervorzuheben sind hier natürlich die Mitarbeiter der „Rumpelkammer“ 422, nämlich Oliver Höfft, Marcel Marschewski, Evgenij Pachomow, Benjamin Eggers und nicht zu vergessen der „Kaffeekönig“ Sebastian Mathes, der immer für konsequente und unkomplizierte Problemlösungen aller Art zu haben ist, insbesondere, wenn es um Kaffeemaschinen geht.

Vielen Dank auch für die Zusammenarbeit mit Dr. Stefan Dieckhoff, der einfach die schöneren XPS-Spektren macht.

Ohne die Mitarbeiter der Mechanik- und Elektronikwerkstätten wäre die Arbeit im Labor gar nicht möglich gewesen. Für die ständige Hilfsbereitschaft und die professionellen Problemlösungen danke ich der gesamten mechanischen Werkstatt, insbesondere Herrn Wittenberg und Herrn Hubert, für alles Elektronische, Herrn Niezel und Herrn Hein für alles Elektrische.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Finanzierung dieses Projekts.

Mein besonderer Dank gilt natürlich auch meinen Eltern. Ohne ihre Unterstützung wäre es nicht zu dieser Arbeit gekommen.

Zuletzt danke ich Isa ganz besonders für die ganzen Jahre und die Unterstützung während dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Plasmabehandlungen werden in weiten Bereichen der Oberflächentechnik zur Modifikation von Oberflächeneigenschaften eingesetzt. Die freie Oberflächenenergie lässt sich abhängig vom verwendeten Prozessgas in weiten Bereichen einstellen.

Die hier verwendete Technik der dielektrischen Entladung ermöglicht eine kalte Plasmabehandlung von Oberflächen bei Atmosphärendruck, sodass Vakuumapparaturen überflüssig werden. Die dielektrische Entladung ermöglicht so die Plasmabehandlung von Holz mit unterschiedlichen Prozessgasen im großen Maßstab.

Die Plasmabehandlung von Holz in Luft hinterlässt eine stark polare und hydrophile Oberfläche, welche zu besonders guten Resultaten nach Lackierungen und Verleimungen führt.

Bisher wurde die chemische Modifikation an der Holzoberfläche infolge der Plasmabehandlung in der dielektrisch behinderten Entladung noch nicht charakterisiert. In dieser Arbeit werden unterschiedlich plasmabehandelte Fichtenholzproben sowie die Holzbestandteile Zellulose und Lignin und weitere sogenannte „Fingerprint-Moleküle“ mit den Methoden XPS, UPS und MIES spektroskopiert, um den Einfluss des Plasmas zu charakterisieren.

Für die einzelnen Holzbestandteile konnten Analogien zur vorhandenen Forschungsliteratur zur Plasmabehandlung von Kunststoffen gefunden werden. Plasmabehandlungen in reaktiven Gasen führen zu Reaktionen mit der Oberfläche. Die Plasmabehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre führt generell zur Erzeugung polarer und damit hydrophiler Oberflächen.

Im Falle des Lignins konnte mit Hilfe der XPS-Messungen, abhängig vom verwendeten Prozessgas, ein höheres oder niedrigeres Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) festgestellt werden. Genauere Aussagen über die Art der Bindung ließen sich mit Hilfe von UPS- und MIES-Messungen an Lignin, Coniferylalkohol (ein Monomer des Lignins), Phenol und Benzol treffen. Beiträge der Phenyl-, Hydroxyl- und Methoxygruppen konnten auf diese Weise identifiziert und deren Zu- bzw. Abnahme infolge der Plasmabehandlung nachvollzogen werden.

Für die Zellulose wurden als Modellsubstanzen Glukose und Zellobiose benutzt. Analog zum Lignin konnten durch die Kombination der Messmethoden XPS, UPS und MIES die Hydroxyl- und Ethergruppen der Glukose, Zellobiose und Zellulose identifiziert und die Erzeugung von Doppelbindungen infolge der Plasmabehandlung nachgewiesen werden.

Die an der Holzoberfläche infolge der Plasmabehandlung hervorgerufenen Änderungen konnten aufgrund der Erkenntnisse über die Bestandteile besser verstanden werden. Die Zunahme von polaren Gruppen an der Oberfläche infolge der Plasmabehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre wurde bereits von der Arbeitsgruppe Viöl durch Randwinkelmessungen festgestellt.

Abstract

The plasma treatment of surfaces has become a common technique for the modification of surface properties. The surface free energy of a material can be tuned over a wide range using different process gases in the discharge.

During this work all plasma treatments were performed by using a dielectric barrier discharge, providing a conditions near ambient temperature and at atmospheric pressure. As a result no vacuum systems are needed and the plasma treatment of vacuum incompatible materials like wood is possible in a large scale.

The plasma treatment of wood in air leads to highly hydrophilic and polar surfaces leading to a good adhesion of lacquers and glues.

Changes due to plasma modification in a dielectric barrier discharge to the wood surfaces were not jet studied by surface sensitive techniques. In this work the methods XPS, UPS and MIES are used to characterize untreated and plasma treated wood surfaces as well as the wood components lignin and cellulose. In addition so called “fingerprint-molecules” were used to understand the modifications caused by plasma treatment.

The measurements of untreated and plasma treated lignin and cellulose exhibit a similar behavior like plasma treated polymers. In general plasma treatment in reactive gases causes reactions with the surface. In particular the plasma treatment in oxygen or oxygen containing atmospheres yields polar surfaces which are hydrophilic.

Depending on the utilized process gas, a higher or lower oxygen to carbon ratio (O/C) was estimated by XPS on the lignin surfaces. Detailed information of chemical bonds at the surface are obtained by means of UPS and MIES measurements on lignin and its fingerprint molecules. Contributions from phenyl, hydroxyl and methoxyl groups could be identified by measurements on the more simple molecules coniferyl alcohol (a lignin precursor) phenol and benzene.

Glucose and cellobiose were used as model substances for the measurements on cellulose. According to the results for lignin, it is possible to identify contributions from hydroxyl and ether groups by the combination of the techniques XPS, UPS and MIES. Furthermore the generation of double bonds was observed as a result of the plasma treatment.

The chemical modifications at the wood surface induced by the plasma were identified by the use of fingerprint molecules. The increase of polar bonds at the surface after plasma treatment in oxygen containing atmospheres explains the

hydrophilic property of the surfaces. In addition, the generation of polar bonds during plasma treatment was analog shown by the work group of Prof. Viöl by contact angle measurements.

Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

- L. Klarhöfer, W. Viöl, W. Maus-Friedrichs *Valence band spectroscopy on plasma treated cellulose and lignin*, (in Vorbereitung)
- L. Klarhöfer, B. Roos, W. Viöl, O. Höfft, S. Dieckhoff, V. Kempter and W. Maus-Friedrichs *Valence band spectroscopy on lignin*, *Holzforschung* (2008) 62, 688-693
- F. Bebensee, L. Klarhöfer, W. Maus-Friedrichs and F. Endres *Interaction of electrochemically deposited aluminium nanoparticles with reactive gases*, *Surface Science* (2007) 601, 3769–3773
- L. Klarhöfer, F. Voigts, D. Schwendt, B. Roos, W. Viöl, O. Höfft and W. Maus-Friedrichs *Fundamental study of the interaction of Ti atoms with spruce surfaces*, *Holzforschung* (2007) 61, 523–527
- L. Klarhöfer, M. Frerichs, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter and W. Viöl *Investigation of pure and plasma treated spruce with surface analytical techniques*, *ECWM 2* (2005), 339-345 (ISBN 3-00-017207-69)

Konferenzbeiträge

- L. Klarhöfer, E. Pachomow, S. Mathes, W. Maus-Friedrichs, and W. Viöl *Valence band spectroscopy on plasma treated wood surfaces*, Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden 2009
- L. Klarhöfer, K. Volgmann, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter, and W. Viöl *Valence band spectroscopy on functionalized cellulose surfaces*, Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin 2008
- L. Klarhöfer, B. Roos, F. Voigts, D. Schwendt, S. Dieckhoff, V. Kempter, W. Maus-Friedrichs and W. Viöl *Electron spectroscopy on functionalized lignin-like materials*, Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg 2007

- L.Klarhöfer, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter and W. Viöl *Investigation of pure and plasma treated wood and wood components with surface analytical techniques*, Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden 2006
- L. Klarhöfer, M. Frerichs, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter and W. Viöl *Investigation of pure and plasma treated spruce with surface analytical techniques*, The Second European Conference on Wood Modification, Göttingen 2005

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-------------|
| Inhaltsverzeichnis | xiii |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Experimentelles | 3 |
| 2.1 Die Hauptkammer | 3 |
| 2.1.1 Der Halbkugelanalysator | 5 |
| 2.1.2 Die MIES-Quelle | 9 |
| 2.1.3 Die HeII-Quelle | 11 |
| 2.1.4 Die XPS-Quelle | 12 |
| 2.1.5 Die Schleusen- Präparations- und Plasmakammer | 12 |
| 3 Messmethoden | 15 |
| 3.1 <u>X</u> -ray <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pektroscopy (XPS) | 16 |
| 3.2 <u>U</u> ltraviolet <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy (UPS) | 17 |
| 3.3 <u>M</u> etastable <u>I</u> nduced <u>E</u> lectron <u>S</u> pectroscopy (MIES) | 20 |
| 3.3.1 Resonanter Transfer (RT) und Auger Neutralisation | 21 |
| 3.3.2 Augerabregung (Auger deexcitation, AD) | 23 |
| 3.3.3 Autodetachment (AU) | 23 |
| 4 Präparation und Behandlung der Proben | 27 |
| 4.1 Präparation von Lignin | 27 |
| 4.2 Präparation von Zellulose | 31 |
| 4.3 Präparation der „Fingerprint“-Moleküle | 32 |
| 4.4 Präparation der Holzproben | 33 |
| 4.5 Plasmabehandlung der Proben | 33 |
| 4.5.1 Dielektrisch behinderte Entladung | 34 |
| 4.5.2 Leistungseinkopplung in das Plasma | 36 |
| 5 Messungen an Holz und seinen Bestandteilen | 41 |
| 5.1 Unbehandelte Ligninoberflächen | 42 |
| 5.2 Gesputterte Ligninoberflächen | 48 |
| 5.3 Plasmabehandelte Lignin- und Coniferylalkoholoberflächen | 50 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.3.1 | XPS an plasmabehandeltem Coniferylalkohol | 50 |
| 5.3.2 | Valenzbandspektroskopie an Coniferylalkohol | 53 |
| 5.3.3 | Unbehandeltes und plasmabehandeltes Lignin | 57 |
| 5.4 | Unbehandelte und plasmabehandelte Glukose | 66 |
| 5.4.1 | XPS an behandelter und unbehalteter Glukose | 66 |
| 5.4.2 | Elektronische Struktur der Glukose | 69 |
| 5.4.3 | Elektronische Struktur der plasmabehandelten Glukose . . | 71 |
| 5.5 | Spektroskopie an Zellobiose | 76 |
| 5.5.1 | XPS an Zellobiose | 76 |
| 5.5.2 | Valenzbandspektroskopie an unbehalteter und Plasma be- halteter Zellobiose | 78 |
| 5.6 | Spektroskopie an Zelluloseoberflächen | 82 |
| 5.6.1 | XPS an Zelluloseoberflächen | 82 |
| 5.6.2 | Valenzbandspektroskopie an Zelluloseoberflächen | 84 |
| 5.7 | Spektroskopie an Holz | 87 |
| 5.7.1 | Plasmabehandlung von Holz in Argon | 87 |
| 5.7.2 | Plasmabehandlung in synthetischer Luft | 91 |
| 6 | Zusammenfassung und Diskussion | 95 |
| 6.1 | Benetzung der Oberflächen | 95 |
| 6.2 | Änderung der Benetzung infolge der Plasmabehandlung | 97 |
| 7 | Ausblick | 101 |
| | Literaturverzeichnis | 103 |
| | Liste der Symbole und Abkürzungen | 113 |
| | Abbildungsverzeichnis | 114 |
| | Tabellenverzeichnis | 117 |
| | Lebenslauf | 119 |

Kapitel 1

Einleitung

Holz ist ein vielseitig verwendbarer und beliebter Baustoff, dessen Einsatzgebiete häufig abhängig von den Möglichkeiten der Konservierung sind. Häufig sind Holzschutzmittel schlecht umweltverträglich und bieten nur unbefriedigenden Schutz vor UV-Strahlung sowie Bakterien- und Pilzbefall.

Entscheidend für einen gut haftenden Schutzanstrich zur Konservierung oder eine gut haftende Verleimung ist die Adhäsion zwischen der Holzoberfläche und dem Leim bzw. dem Schutzanstrich und damit die freie Oberflächenenergie. Plasmabehandlungen werden in weiten Bereichen zur Modifikation von Oberflächeneigenschaften eingesetzt. Abhängig vom verwendeten Prozessgas kann die freie Energie der Oberfläche in weiten Bereichen eingestellt werden. Zur Behandlung von Polymeren werden größtenteils Niederdruckplasmen eingesetzt, welche aufgrund der benötigten Vakuumapparaturen teuer sind [18, 29, 38, 68, 70]. Die Behandlung von Holz wäre in großem Maßstab in einer solchen Anlage aufgrund des Wassergehalts und der porösen Struktur und der daraus resultierenden langen Pump- und Trocknungszeiten sowie der hohen Energiekosten undenkbar.

Einen Ausweg bieten Koronaentladungen oder die hier verwendete dielektrische Entladung, welche bei Atmosphärendruck betrieben werden können. Die hier benutzte dielektrisch behinderte Entladung ermöglicht eine großflächige, gleichmäßige und kalte Plasmabehandlung von Holzoberflächen [62, 100, 102, 105]. Gerade die Temperatur einer Plasmabehandlung ist kritisch, da Wärmebehandlungen von Holz im Allgemeinen hydrophobe Oberflächen erzeugen und damit eventuell dem gewünschten Effekt entgegenwirke [41, 89, 96].

Während der Plasmabehandlung besteht zusätzlich die Möglichkeit, der Entladung reaktive Gase zuzuführen, die dann beispielsweise auf der Oberfläche polymerisieren und eine schützende Beschichtung auf dem Holz bilden [6, 20, 88].

Das Benetzungsverhalten unterschiedlicher Stoffe ist stark von der elektronischen Konfiguration an der Oberfläche abhängig [67]. Plasmabehandlungen beeinflussen hauptsächlich die chemische Struktur an der Oberfläche, ohne dabei einen wesentlichen Materialabtrag zu verursachen. Gerade diese materialsparende Eigenschaft macht die Plasmabehandlung in der Holzverarbeitung interessant.

Üblicherweise werden Hölzer vor Verleimungen oder Lackierungen geschliffen, da die frischen Oberflächen eine große freie Oberflächenenergie aufweisen und deshalb gute Ergebnisse erzielt werden. Die freie Oberflächenenergie sinkt mit der Zeit durch die Migration von hydrophoben Holzinhaltsstoffen zur Oberfläche. Wolkenhauer et al. konnte zeigen, dass diese gealterten Oberflächen durch eine Plasmabehandlung derart chemisch modifiziert werden konnten, dass sie sich besser als frisch geschliffene Oberflächen verarbeiten lassen [105].

Zum besseren Verständnis der chemische Modifikation der Oberfläche durch das Plasma sollen die oberflächensensitiven Messmethoden XPS, UPS und MIES eingesetzt werden, welche gut geeignet sind, um chemische Modifikationen an der Oberfläche zu erfassen.

Kapitel 2

Experimentelles

In diesem Kapitel wird die Apparatur vorgestellt, in der fast alle Messungen zu dieser Arbeit angefertigt wurden. Begonnen wurde die Arbeit im Nachbarlabor (Labor 410), welches eine ähnliche Ausstattung bietet. Genauer zum Nachbarlabor kann in den Arbeiten von Frerichs und Gömann [34, 39] nachgelesen werden. Benutzt wurden in beiden Laboren die Messmethoden MIES (Metastable Induces Electron Spectroscopy), UPS (Ultraviolet Photo Elektron Spektroskopie) sowie XPS (X-Ray Photo Elektron Spektroskopie). Im Laufe der vorangegangenen Arbeiten wurde die Anlage (Labor 422), die hier beschrieben wird, mehrfach modifiziert. Beschreibungen hierzu sind in den Arbeiten [2, 7, 48, 65] zu finden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Apparatur ebenfalls geringfügig modifiziert. Zum einen konnte die Position der XPS-Quelle optimiert werden, da ein vorübergehend montiertes IR-Spektrometer wieder entfernt wurde, zum anderen wurde die Schleusenkammer zu einer Präparations- und Plasmabehandlungskammer für Plasmabehandlungen bei Atmosphärendruck erweitert.

2.1 Die Hauptkammer

An der verwendeten Apparatur standen die folgenden Messmethoden zur Verfügung:

- MIES – **M**etastable **I**nduced **E**lektron **S**pektroskopie
- UPS (HeI, HeII) – **U**ltraviolet **P**hoto Elektron **S**pektroskopie
- XPS – **X**-ray **P**hotoelectron **S**pektroskopie
- AES – **A**uger **E**lectron **S**pektroskopie
- QMS – **Q**uadrupole **M**ass **S**pectrometry
- TPD – **T**hermal **P**rogrammed **D**esorption

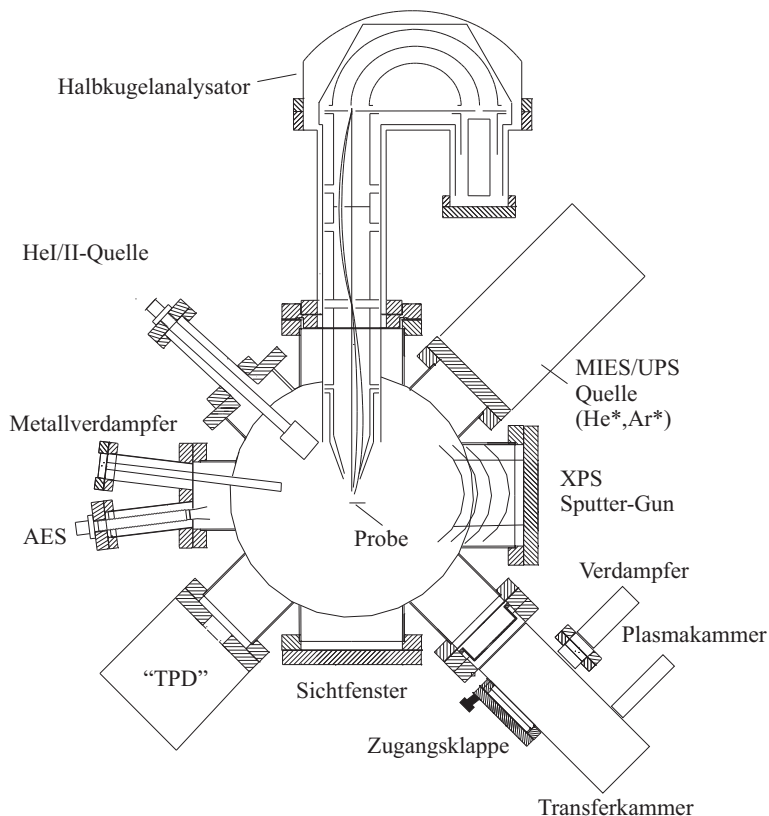


Abbildung 2.1: Schematische Zeichnung der Anlage in Labor 422

Eine schematische Zeichnung der Hauptkammer wird in Abbildung 2.1 gezeigt. Der Durchmesser der Kammer beträgt 14". Bepumpt wird die Kammer von einer Turbomolekularpumpe mit einer Pumpleistung von 5201/s der Marke Pfeiffer des Typs TMU 521. Mit ihrer Hilfe ergibt sich der Basisdruck der Anlage zu $< 1 \times 10^{-10}$ mbar. Mit Hilfe einer Kombination aus Kryopumpe und Titanverdampfer lässt sich die Pumpleistung kurzzeitig deutlich erhöhen.

Im oberen Teil der Hauptkammer befindet sich im Zentrum die Messposition, die mit Hilfe eines kühlbaren Manipulators angefahren werden kann, der in allen drei Raumrichtungen und um die eigene Achse beweglich ist. In dieser oberen Ebene befinden sich alle Quellen sowie der Halbkugelanalysator. Zusätzlich befinden sich hier noch eine Sputtergun und ein Metallverdampfer der Firma Omicron vom Typ EFM. Unterhalb befinden sich zwei Feindosierventile, die mit dem Gaseinlasssystem verbunden sind, ein Alkali-Verdampfer, die Kryopumpe, die Titansubli-

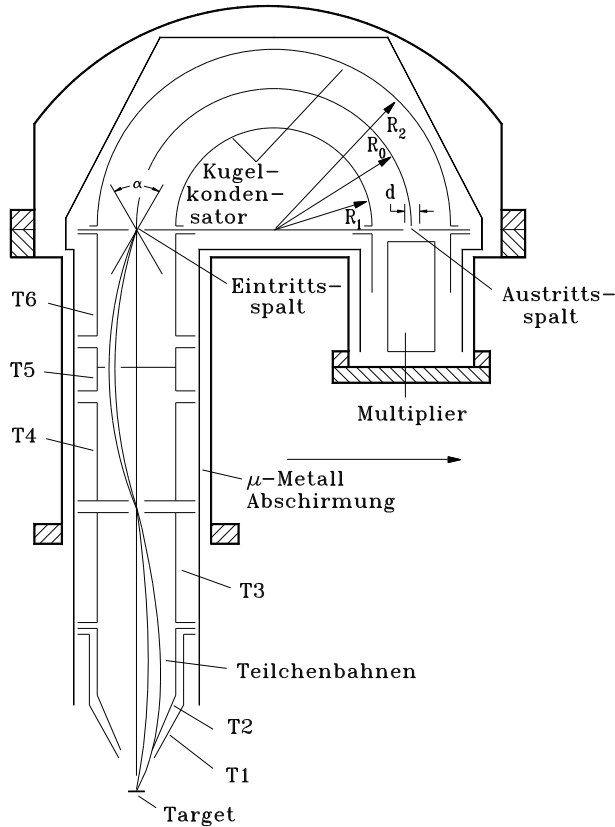


Abbildung 2.2: Schematische Zeichnung des Halbkugelanalysators.

mationspumpe und eine Elektronenkanone für niederenergetische Elektronen, die von unten auf die Probe ausgerichtet ist. Vom oberen Deckel der Kammer ragt das Massenspektrometer in die Anlage, welches ebenfalls auf die Probe ausgerichtet ist. Für TPD-Messungen steht ein spezielles System zur Verfügung, welches in der Arbeit von Bahr [2] genau beschrieben ist.

2.1.1 Der Halbkugelanalysator

Die Energie der von der Oberfläche emittierten Elektronen wird mit Hilfe eines Halbkugelanalysators der Firma Leybold vom Typ EA10/100 bestimmt. Eine schematische Zeichnung ist in Abbildung 2.2 zu sehen.

Der Halbkugelanalysator besteht im Wesentlichen aus einem elektrostatischen Linsensystem, zwei konzentrischen Halbkugelschalen und einem Sekundärelek-

tronenvervielfacher (SEV) zum Nachweis der Elektronen.

Elektronen, die aus der Oberfläche mit der Energie E_0 emittiert wurden und das Linsensystem passiert haben, können die beiden Halbkugelschalen nur passieren, wenn ihre Energie der Passenergie des Halbkugelpaars entspricht. Die Passenergie E_0 ergibt sich aus der Potentialdifferenz der beiden Halbkugelschalen und deren Radius.

Die Auflösung des Spektrometers hängt im Wesentlichen vom Radius der Halbkugelschalen und der Breite des Eintritts bzw. Austrittsspalt ab. Angenommen, R_1 und R_2 sind die Radien der Halbkugelschalen und R_0 ist der Radius der Flugbahn, bei der das Elektron die Halbkugelschalen passieren kann und vom Detektor nachgewiesen wird, für die angelegten Potentiale gilt dann [37]:

$$V_1 = E_0 \cdot \left(2 \cdot \frac{R_0}{R_1} - 1 \right) \quad (2.1)$$

und

$$V_2 = E_0 \cdot \left(2 \cdot \frac{R_0}{R_2} - 1 \right). \quad (2.2)$$

Beginnt die Bahn R_0 exakt senkrecht in der Mitte des Eintrittsspalt zur Halbkugel, wird die Passenergie nur von den geometrischen Abmessungen R_1 sowie R_2 sowie dem Potential V_0 , welches sich aus den Potentialen V_1 und V_2 ergibt, bestimmt:

$$E_0 = \frac{e \cdot V_0}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}}. \quad (2.3)$$

Aufgrund der endlichen Breite des Eintritts- bzw. Austrittsspalt des Halbkugelanalysators und der Divergenz der Elektronenbahnen ergibt sich ein Öffnungswinkel, der bei diesem Analysator 30° beträgt. Infolgedessen stellt der Analysator einen Bandpass mit der Breite p dar, woraus in guter Näherung mit dem Öffnungswinkel α die Energieauflösung ΔE folgt:

$$p = \frac{\Delta E}{E_0} = \left(\frac{d}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right). \quad (2.4)$$

Hieraus folgt die relative Energieauflösung R [84]:

$$R = \frac{W}{\Delta E} = \frac{2R_0}{d + \frac{2\alpha^2 R_0}{4}}. \quad (2.5)$$

Mit den geometrischen Daten des Analysators

- $R_0 = 97 \text{ mm}$
- $d = 2 \text{ mm}$
- $\alpha = 15^\circ$

gilt für den verwendeten Halbkugelanalysator mit einem Akzeptanzwinkel von 30° :

$$p = \frac{\Delta E}{E_0} = 0,015. \quad (2.6)$$

Demnach ergibt sich für die MIES/UPS(HeI) und He(II) Spektren, welche bei einer Passenergie von 20 eV aufgenommen wurden, eine Energieauflösung von 300 meV.

| (CRR) $\Delta E/E_{kin} = const$ | | (CPE) $\Delta E = const$ | |
|---|--|--|--|
| Transmission nicht konstant $I \sim E_{kin}$ | | Transmission nicht konstant $I \sim E_{kin}$ | |
| Zu hohe Auflösung für kleine Energien – $\Delta E \sim E_{kin}$ | | Optimale Auflösung für kleine Energien – $\Delta E = const$ | |
| Betrachteter Probenbereich bleibt gleich | | Betrachteter Probenbereich bleibt gleich | |
| Raumwinkel, unter dem die Probe betrachtet wird, bleibt gleich | | Raumwinkel ändert sich | |
| Schlechtes Signal-Rauschverhältnis bei kleinen Energien | | Optimales Signal-Rauschverhältnis bei kleinen Energien | |
| Die Verstärkung des Multipliers ist nur dann konstant, wenn das Potential der ersten Multiplierdynode an die Passenergie gekoppelt ist. | | Die Verstärkung des Multipliers ist konstant. Mit der Auflösung muss auch das Potential der ersten Multiplierdynode geändert werden. | |

Tabelle 2.1: Vergleich der Betriebsmodi des verwendeten Halbkugelanalysators.

Constant Pass Energy Modus

Innerhalb des Linsensystems des Halbkugelanalysators kann ein Retardierungsfeld angelegt werden, mit dessen Hilfe die eintretenden Elektronen beschleunigt oder abgebremst werden können. Diese Funktion kann zur Energieseparation der Elektronen genutzt werden, indem sich die Beschleunigung bzw. Verzögerung über einen Bereich variieren lässt und die Passenergie der Halbkugeln konstant bleibt. Aufgrund der konstanten Passenergie wird sie als **Constant-Pass-Energy Modus** oder kurz CPE bezeichnet. Die Auflösung des Analysators bleibt in diesem Modus konstant.

Constant Retard Ratio Modus

Im **Constant Retard Ratio Modus**, kurz CRR-Modus, erfolgt die Energieseparation durch die Variation der Passenergie des Halbkugelpaars. Infolgedessen ist die Auflösung des Spektrometers abhängig von der kinetischen Energie der zu messenden Elektronen. Die Vor- und Nachteile der beiden Mess-Modi sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Kompensation der Austrittsarbeit des Spektrometers durch eine Korrekturspannung

Üblicherweise ist die zu messende Probe leitend mit dem Spektrometer verbunden, was zum Angleichen der Fermi-niveaus des Analysators und der Probe führt (siehe Abbildung 2.3 oben). Ist die Austrittsarbeit der Probe hierbei kleiner als

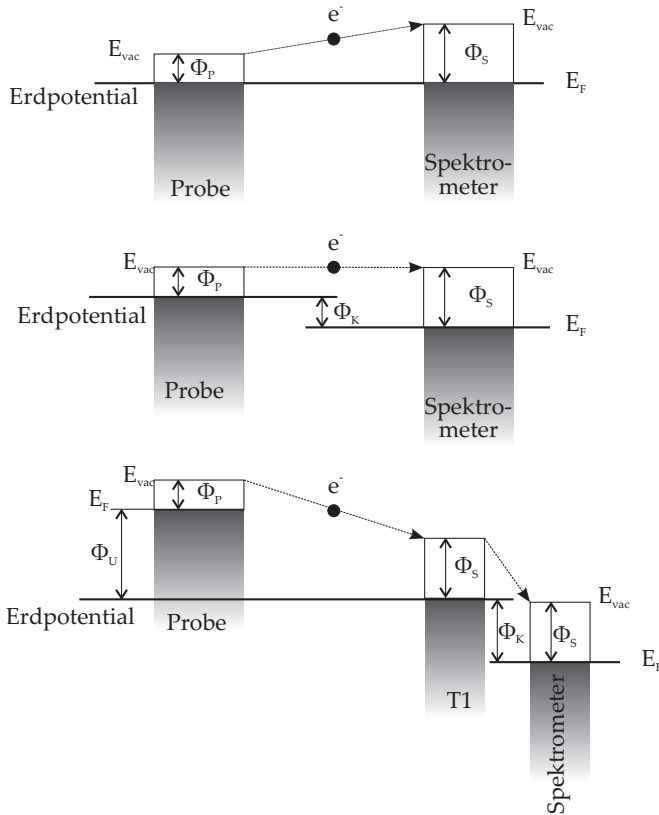


Abbildung 2.3: Potentialverlauf zwischen Probe und Spektrometer

die des Spektrometers, können Elektronen mit kleiner kinetischer Energie nicht mehr nachgewiesen werden, da ihre Energie nicht ausreicht, um das Feld zwischen Spektrometer und Probe zu überwinden. Aus diesem Grund kann das Vakuumniveau des Spektrometers dem der Probe mit Hilfe einer Korrekturspannung Φ_K angepasst werden. Dies geschieht über ein integriertes regelbares Netzteil der Analysatorelektronik, wobei das Potential der Eintrittslinse T1 nicht verändert wird. Im Messbetrieb wählt man die Korrekturspannung so groß, dass das Fermi-niveau der Probe mit dem Vakuumniveau des Spektrometers zusammenfällt (siehe Abbildung 2.3 Mitte). Demnach entspricht der Energienullpunkt der Spektren dem Fermi-niveau der Probe.

Zusätzlich zur Spannung Φ_K wird noch die Spannung Φ_U zwischen Probe und Analysator angelegt, welche eine Beschleunigung der Elektronen in Richtung Analysator bewirkt. Hiermit werden Auswirkungen von elektrostatischen und magne-

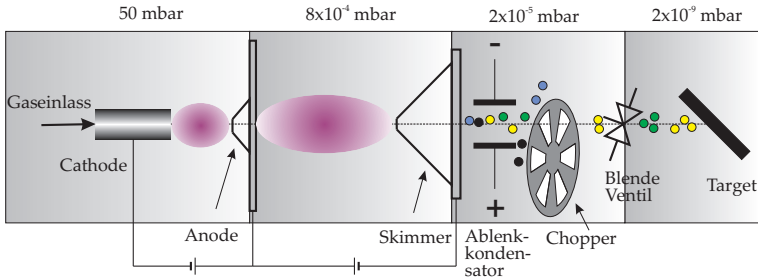


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der MIES-Quelle

tischen Streufeldern auf die Elektronen minimiert. Andererseits ermöglicht diese „Unterlegsspannung“ jedoch auch den Nachweis von langsamen Elektronen, die ohne diese Spannung nicht innerhalb des Akzeptanzwinkels des Analysators gelangen würden. Somit zeigen Spektren mit Unterlegsspannung eine leichte Überhöhung bei niedriger kinetischer Energie.

Die Transmissionsfunktion des Analysators

Die Transmissionsfunktion des Analysators wurde während der vorangegangenen Arbeit von Bahr [2] mit Hilfe des Programms UNIFIT2006 bestimmt. Das Auswertprogramm LabView2d bietet eine Korrektur der gemessenen Spektren um die ermittelte Transmissionsfunktion.

2.1.2 Die MIES-Quelle

Die hier verwendete Quelle für metastabile Heliumatome basiert auf Entwicklungen der Arbeitsgruppen A. Niehaus, H. Hotop und H. Morgner [45, 57, 66]. Sie verwendet eine Gleichstrom-Gasentladung zur Erzeugung eines Strahls aus metastabilen He-Atomen und HeI-Photonen. Hierzu wird eine Hohlkathode verwendet, durch die das Helium in die Entladungskammer geleitet wird, welche links in der schematischen Darstellung der Quelle in Abbildung 2.4 zu sehen ist. Die Entladung in dieser Kammer brennt bei einem Druck von 20 bis 100 mbar. In der Entladung entstehen neben den metastabilen Edelgasatomen auch Photonen (HeI), Rydbergatome und He^+ -Atome. Die Entladungskammer ist nur durch eine kleine Öffnung von etwa 0,3 mm mit der Quellschleife verbunden, sodass sie die erste differentielle Pumpstufe bildet.

In der Quellschleife stellt sich ein Druck von etwa 2×10^{-3} bis 8×10^{-4} mbar ein, bei dem die Stoßwahrscheinlichkeit mit anderen Atomen gering genug ist, sodass die Abregung der Metastabilen weitestgehend verhindert wird. Um die Ausbeute an Metastabilen weiter zu steigern, wird eine zweite Entladung zwischen dem nachfolgenden Skimmer und der Anode gezündet, wodurch etwa zwanzig- bis dreißigmal mehr Metastabile produziert werden [91]. Hierdurch wird gleichzeitig die Intensität der HeI-Strahlung erhöht. Der Skimmer trennt die Quellschleife

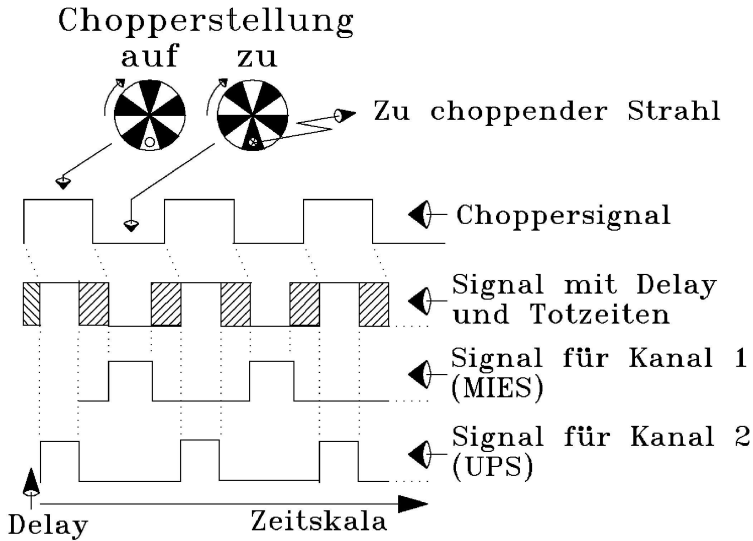


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Flugzeitseparation der MIES- und UPS-Strahlanteile.

von der Pufferkammer, die eine weitere differentielle Pumpstufe bildet, mit deren Hilfe der Druck auf ca. 2×10^5 mbar reduziert wird. In der Pufferkammer befindet sich ein Ablenkkondensator, um die geladenen Teilchen und Rydbergatome aus dem Strahl zu entfernen. Typische Betriebsparameter der Quelle sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Der nachfolgende Chopper wird für die Trennung der Metastabilen und der Photonen benutzt. Hierbei macht man sich die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Photonen und der metastabilen Atome zu Nutze. Schematisch ist die Flugzeittrennung in Abbildung 2.5 dargestellt. Durch das Zerhacken des Strahls ergeben sich Zeitfenster, in denen nur metastabile He-Atome oder nur Photonen zur Probe gelangen. Das Signal aus Zeitfenstern, in denen Elektronen von Metastabilen und Photonen ausgelöst werden, wird von einer Elektronik verworfen und die MIES- bzw. UPS- Zeitfenster werden auf zwei Kanäle verteilt.

Zur Einstellung der Messfenster und Totzeiten benutzt man Proben, bei denen man zwischen Beiträgen von MIES und UPS unterscheiden kann, wie z.B. ein mit Cäsium bedecktes Wolframsubstrat. Im MIES-Signal lässt sich hier ein Maximum bei ca. 19,5 eV aufgrund des Autodeachment-Prozesses erkennen, welches im UPS-Signal nicht sichtbar ist, da der Wechselwirkungsquerschnitt zwischen HeI-Photonen und den s-artigen Elektronen des Cs6s-Orbitals zu klein ist. Weiterhin können die Beiträge des Wolframsubstrats an der Fermikante bei 21,2 eV kinetischer Energie benutzt werden, um das UPS-Fenster zu optimieren, da bei 21,2 eV keine Beiträge mehr im MIES-Signal aufgrund der niedrigeren Anregungsenergie

| Größe | Wert |
|---|-----------------------------|
| Entladungsstrom I | 65 mA |
| Entladungsstrom II | 55 mA |
| Entladungsspannung I | 190 V |
| Entladungsspannung II | 90 V |
| Druck in Quellschleife | 1.2×10^{-3} mbar |
| Druck in Pufferkammer | 2×10^{-5} mbar |
| Strahlquerschnitt auf der Probe | 4 mm |
| Verhältnis $\text{He}^*(2^3\text{S}_1)$ zu $\text{He}^*(2^1\text{S}_0)$ | 7:1 |
| Chopperfrequenz | 2 kHz |
| Intensität | 1×10^{16} Atome/sr |

Tabelle 2.2: Typische Betriebsparameter der MIES-Quelle.

auftreten können. Eine genauere Beschreibung der MIES-Quelle mit Doppelentladung ist in der Arbeit von Stracke [91] zu finden.

2.1.3 Die HeI-Quelle

Die hier verwendete Quelle ist vom Typ Omicron HIS13 VUV-Gasentladungslampe. Sie wurde im Laufe der Jahre leicht modifiziert und optimiert. Der aktuelle Stand ist der Arbeit von Bahr [2] zu entnehmen. Die Quelle ist doppelt differentiell bepumpt, weshalb es in der Hauptkammer nur zu einem geringen Druckanstieg von ca. 3×10^{-10} auf 2×10^{-9} kommt. Da der Druckanstieg fast ausschließlich auf das einströmende Helium zurückzuführen ist, können keine Auswirkungen auf die Probe festgestellt werden. Die emittierten Wellenlängen und Intensitäten sowie die aus den Nebenlinien resultierenden Satellitenshifts sind in Tabelle 2.3 angegeben.

Die Quelle ist wie die MIES-Quelle, in einem Winkel von 45° zur Probe montiert, um gleiche Einfallswinkel der jeweiligen Strahlen zu gewährleisten. Die Niederdruckgasentladung der Quelle kann mit unterschiedlichen Edelgasen betrieben werden. Während dieser Arbeit wurde nur Helium benutzt. Die Quelle lässt sich entweder im HeI-Modus oder im kombinierten HeI, HeII-Modus betreiben. Aus einem verhältnismäßig hohen Betriebsdruck resultiert eine große HeI-Intensität,

| Linie | Energie [eV] | rel Intensität [%] | Wellenlänge [nm] | Satellit [eV] |
|---------------|--------------|--------------------|------------------|---------------|
| HeI α | 21,22 | 100 | 58,43 | 0 |
| HeI β | 1,2 ... 1,8 | 53,70 | 1,87 | |
| HeI γ | 23,74 | 0,5 | 52,22 | 2,52 |
| HeII α | 40,81 | 100 | 30,38 | 0 |
| HeII β | 48,37 | ≤ 10 | 25,63 | 7,56 |
| HeII γ | 51,02 | n.a. | 24,30 | 10,2 |

Tabelle 2.3: Emittierte Linien und zugehörige Intensitäten der Omicron HIS13.

| Linie | Zündruck [mbar] | Arbeitsdruck [mbar] | Stromstärke [mA] |
|-------|--------------------------------|------------------------------|------------------|
| HeI | $1,2 \dots 1,5 \times 10^{-2}$ | 1×10^{-2} | 150 |
| HeII | $1,2 \dots 1,5 \times 10^{-2}$ | $1,5 \dots 2 \times 10^{-3}$ | 150 |

Tabelle 2.4: Betriebsparameter der HIS 13 UPS(HeI/HeII)–Quelle.



Abbildung 2.6: Kentax Verdampfer mit vier Zellen und zugehöriger Elektronik.

bei niedrigeren Drücken steigt der Anteil der HeII-Emission. Unter guten Bedingungen kann man einen HeII-Anteil von etwa 15 bis 20 % erreichen. Die Betriebsparameter können Tabelle 2.4 entnommen werden.

2.1.4 Die XPS-Quelle

Für die Spektroskopie von Rumpfelektronen steht eine Röntgenröhre der Firma Fisons mit der Modellbezeichnung XR3E2-324 zur Verfügung. Sie besitzt eine Doppelanode, die jeweils mit Aluminium bzw. Magnesium beschichtet ist. Auf diese Weise emittiert die Quelle, je nach verwendeter Oberfläche, neben der Bremsstrahlung eine Aluminium-K α - oder Magnesium-K α -Linie.

Die Position dieser Quelle wurde für diese Arbeit geändert, wodurch eine direkte Positionierung vor der Probenoberfläche möglich wurde und damit die Intensität der Strahlung auf der Probenoberfläche optimiert wurde.

Die Photonen treffen unter einem Winkel von 80° zur Probennormalen auf die Probenoberfläche.

2.1.5 Die Schleusen- Präparations- und Plasmakammer

Zur Präparation der organischen Proben wurde ein thermischer Verdampfer für organische Materialien an die Schleusenkammer adaptiert. Der Verdampfer stammt von der Firma Kentax und ist von Typ TCE-BS (vier Zellen). Er kann gleichzeitig mit vier Quarzglasriegeln bestückt werden, deren Temperatur von PID-Reglern geregelt und konstant gehalten wird. Die Elektronik stellt zwei PID-Regler zur Verfügung, wodurch der gleichzeitige Betrieb von zwei Tiegel ermöglicht wird. Die maximale Betriebstemperatur beträgt 600° . In Abbildung 2.6 ist ein Bild des Verdampfers sowie der Elektronik zu sehen.

Weiterhin wurde die Schleuse um ein Doppelkreuz erweitert, welches den Anbau einer Elektrode zur Plasmabehandlung ermöglicht. Die Elektrode befindet

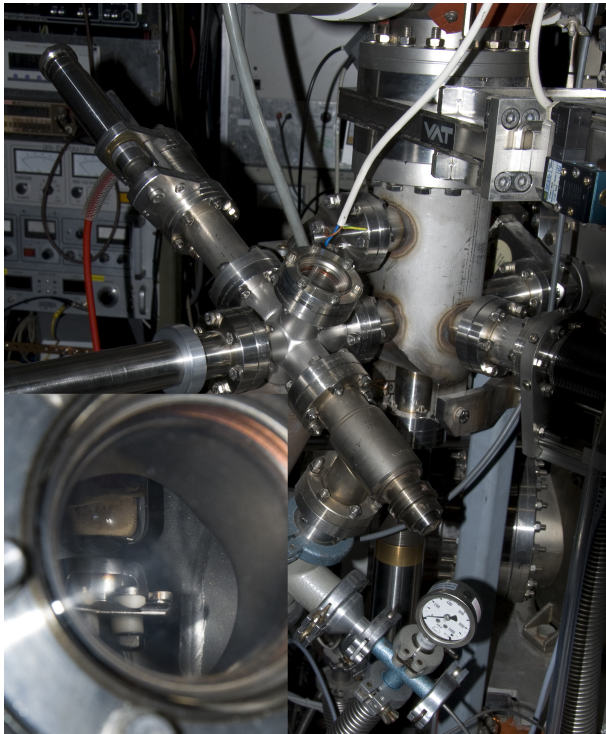
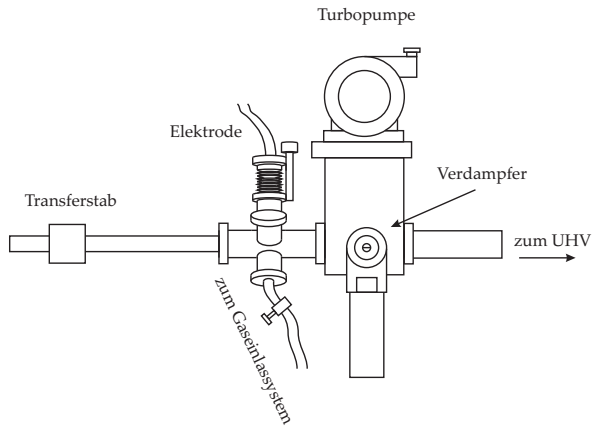


Abbildung 2.7: Schematische Zeichnung (oben) und ein Foto (unten) der kombinierten Präparations-, Behandlungs- und Schleusenkammer.

sich auf einem Linearvorschub, um sie im gewünschten Abstand vor der zu behandelnden Probe, die vom Transferstab gehalten wird, zu positionieren.

Die Elektrode besteht aus einem „Glasfinger“, der in die Kammer zeigt und direkt auf einen CF-35-Flansch von einem Glasbläser angebracht wurde. Der Glasfinger auf Quarzglas stellt die Barriere der dielektrisch behinderten Entladung dar. Die Elektrode besteht aus einer Füllung aus Messingpulver, in welches die Zuleitung hineinragt. Fixiert wird das Pulver und das Zuleitungskabel mit Silikon, was problemlos möglich ist, da der nach innen ragende Glasfinger gleichzeitig die Wand des Rezipienten und die eigentliche Elektrode damit außerhalb des Vakuums ist.

Für die Plasmabehandlung in unterschiedlichen Gasen wurde zusätzlich ein Plattenventil vor der Turbomolekularpumpe der Schleuse montiert, um diese vollständig abtrennen zu können. Über ein Absperrventil kann die Schleuse nun bis zu Atmosphärendruck mit Gas befüllt werden. Ein Bypass zur Drehschieberpumpe des Gaseinlasssystems ermöglicht das Evakuieren der Schleuse bis zu einem Druck von 5×10^{-4} mbar, wenn das Plattenventil zur Turbopumpe noch geschlossen ist. Ist der Enddruck der Drehschieberpumpe des Gaseinlasssystems erreicht, wird der Bypass wieder geschlossen und das Plattenventil kann geöffnet werden. Wurden zur Plasmabehandlung wasserfreie Gase benutzt, kann auf diese Weise eine plasmabehandelte Probe innerhalb weniger Minuten wieder in die Hauptkammer zum Messen eingeschleust werden.

Kapitel 3

Messmethoden

In dieser Arbeit wurden in erster Linie unterschiedliche elektronenspektroskopische Messmethoden angewandt. Zur Verfügung standen zum einen die X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), die Aufschlüsse über die elementspezifische Bindungsenergie der Rumpfelektronen der Atome gibt. Häufig wird diese Methode auch als ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bezeichnet.

Zur Analyse des Valenzbandes standen mehrere Techniken zur Verfügung, welche Informationen über die Art der Bindungen geben. Eingesetzt wurde hier die Ultraviolet Photoelectrons Spectroscopy (UPS) mit HeI oder HeII Anregungsenergie sowie die Metastable Induced Electrons Spectroscopy. Abbildung 3.1 zeigt die Komponenten eines typischen Aufbaus für Photoemissionsspektroskopie. Zur Photoanregung werden üblicherweise Entladungslampen, Röntgenröhren oder Synchrotronstrahlung benutzt [50].

Eine weitere Methode ist die Spektroskopie mit metastabilen Edelgasatomen, bei der, wie der Name schon sagt, keine Photonen mit der Oberfläche wechselwirken, sondern metastabile Edelgasatome. Diese Messmethode ist besonders ober-

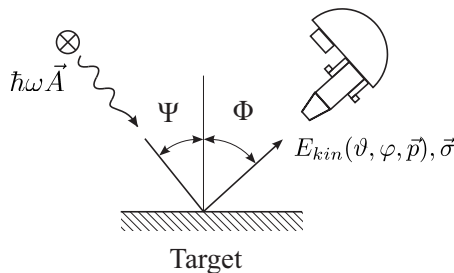


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau zur Photoemissionsspektroskopie.

flächensensitiv und bildet nur die äußersten Zustandsdichten ab.

Das Restgas im UHV kann mit einem Quadrupol-Massenspektrometer kontrolliert und überwacht werden.

In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Messmethoden detaillierter erklärt.

3.1 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlen wird mit XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) oder auch ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bezeichnet. Typische Photonenergien liegen hier im Bereich von 100 eV bis 4 keV, weshalb diese Methode vornehmlich für die Spektroskopie von Rumpfelektronen benutzt wird. Mit gut auflösenden Spektrometern und monochromatisierten Quellen lässt sich auch das Valenzband spektroskopieren.

Im einfachsten Fall kann man die Photoelektronenemission bei XPS als Einteilchenanregung verstehen. Die kinetische Energie E_{kin} der photoemittierten Elektronen bei gegebener Photonenergie $h\nu$ lässt sich aus der Bindungsenergie E_b und der Austrittsarbeit ϕ mit

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b - \Phi \quad (3.1)$$

bestimmen. Hierbei wird angenommen, dass während des Emissionsprozesses die elektronische Struktur des Atoms bzw. Moleküls entsprechend Koopmans Theorem unverändert bleibt und deshalb die Einelektronen-Näherung in Gleichung 3.1 gilt.

Aufgrund der nach der Photoionisation entstandenen Löcher werden auch Augerelektronen emittiert, die neben charakteristischer Röntgenstrahlung während der Relaxation entstehen. Für leichte Elemente ist der Augerprozess wahrscheinlicher, umgekehrt ist die Aussendung von Röntgenstrahlung bei schweren Elementen wahrscheinlicher.

Die elementspezifische Bindungsenergie der emittierten Elektronen ist weiterhin von der chemischen Umgebung, d.h. von der effektiven Ladungsverteilung am Ort des Atoms abhängig. So kann die Bindungsenergie abhängig von der Wertigkeit und Art der umgebenden Liganden um bis zu 10 eV variieren, weshalb neben der elementspezifischen Information auch Informationen über die chemische Bindung in den Spektren enthalten sind.

Während der Photoemission ist auch die Anregung weiterer Elektronen möglich, woraus sogenannte Shake-up- und Shake-off-Linien entstehen. Sie liegen einige eV neben der Hauptlinie auf der Seite höherer Bindungsenergie. Wird das im Zweielektronenprozess angeregte Elektron ebenfalls emittiert, spricht man von Shake-off-Prozessen, bleibt es gebunden, von Shake-up-Prozessen. Die Verschiebungen und relativen Intensitäten der Shake-up- Satelliten können zur chemischen Analyse herangezogen werden, da die Energieübertragung der Prozesse orbitalspezifisch ist.

Weiterhin sind Multiplett-Aufspaltungen der Linien möglich. Ursachen hierfür können zum einen Spin-Spin-Kopplung von Elektronen sein oder die Spin-Bahn-Kopplung. Der bei der Photoionisation entstandene Lochzustand kann mit unterschiedlichen ungepaarten Elektronen koppeln. Da sich die verschiedenen Spin-kopplungen energetisch unterscheiden, werden bei der Relaxation unterschiedliche

Energiebeträge frei, die auf das emittierte Elektron bei der Anregung übertragen werden. Hieraus resultiert für die Spin-Spin-Kopplung eine Aufspaltung der Photoemissionsspektren.

Die Aufspaltung bei der Spin-Bahn-Kopplung beruht auf dem Gesamtdrehimpuls des emittierten Elektrons. Möglich ist hierbei für niedrigere kinetische Energie der Gesamtdrehimpuls $J = L - S$ oder für den mit höherer kinetischer Energie $J = L + S$. Im Unterschied zur Spin-Spin-Kopplung, die ein Effekt der Endzustände ist, ist die Spin-Bahn-Kopplung ein Effekt der Anfangszustände.

Zusätzlich können weitere Elektronenenergieverlustpeaks aufgrund von Plasmonenanregung beobachtet werden. Plasmonen sind kollektive Elektronenschwingungen, die während der Emission des Photoelektrons in der verbleibenden Elektronenwolke angeregt werden.

3.2 Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)

Allgemein bezeichnet man Photoemissions Spektroskopie mit einer Anregungsenergie im Bereich von 3 bis 100 eV als Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie (UPS). Typischerweise werden Gasentladungen benutzt, die HeI oder HeII Photonen erzeugen, deren Anregungsenergie 21,2 eV bzw. 40,8 eV beträgt. Diese Gasentladungen bieten aufgrund der schärferen Primärenergieverteilung (ca. 80 meV für HeII-Anregung) im Vergleich zu XPS (ca. 1 eV für Mg K_α -Anregung) eine gute Auflösung im Bereich des Valenzbandes und der tiefer liegenden schwach gebundenen Elektronen. Die Anzahl photoangeregter Elektronen beträgt näherungsweise [44]:

$$N(\underline{R}, E_f, h\nu) \sim \int D_{(v)i}(E_i) D_{(v)f}(E_i + h\nu) |\mu_{fi}|^2 \cdot dE_i. \quad (3.2)$$

Hierbei sind $D_{(v)i}$ bzw. $D_{(v)f}$ die lokalen Zustandsdichten der Anfangs- bzw. Endzustände, \underline{R} die Richtung, unter der die beobachteten Elektronen emittiert werden, E_i , bzw. E_f die Energie des Anfangs- bzw. Endzustands und μ_{fi} das für den Übergang entsprechende Matrixübergangselement:

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f(\underline{A} \cdot \underline{p} + \underline{p} \cdot \underline{A}) \Psi_i \, dr = \langle f | \underline{A} \cdot \underline{p} + \underline{p} \cdot \underline{A} | i \rangle. \quad (3.3)$$

Die tatsächliche Anzahl photoemittierter Elektronen hängt jedoch noch von weiteren Faktoren ab, wie z. B. von der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper (siehe Abbildung 3.2), der Anzahl der im Detektor nachgewiesenen Elektronen sowie verschiedenen apparativen Größen wie dem Akzeptanzwinkel des Detektors oder der Transmissionsfunktion des Analysators [28].

Die Photoionisation kann als ein dreistufiger Prozess betrachtet werden, der in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt ist. In der ersten Stufe wird ein Elektron ($\underline{p}, E(\underline{p})$) durch ein Photon in einen unbesetzten Zustand oberhalb des Vakuumniveaus angeregt ($\underline{p}, E_f(\underline{p})$ mit $E_f > E_{Vac}$). Aufgrund des vernachlässigbaren Impulses des Photons bleibt der Impuls des Elektrons nahezu erhalten. Die nächste Stufe beschreibt den Transport des Elektrons zur Oberfläche, worauf es in der dritten Stufe ins Vakuum emittiert wird. Dabei bleibt die Impulskomponente parallel zur Oberfläche $k_{||}$ erhalten. Demzufolge sind nur senkrechte Elektronenübergänge in

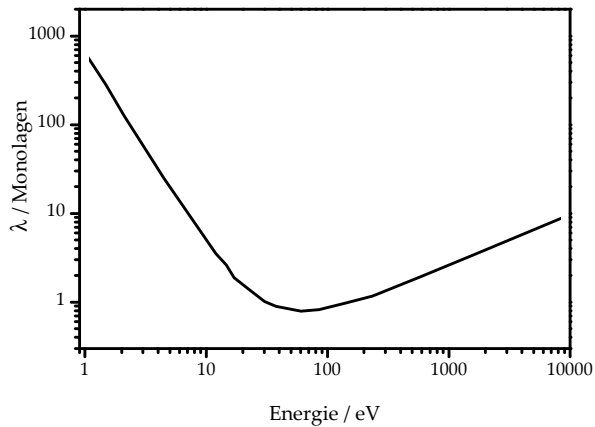


Abbildung 3.2: Austrittstiefe der photoemitierten Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie.

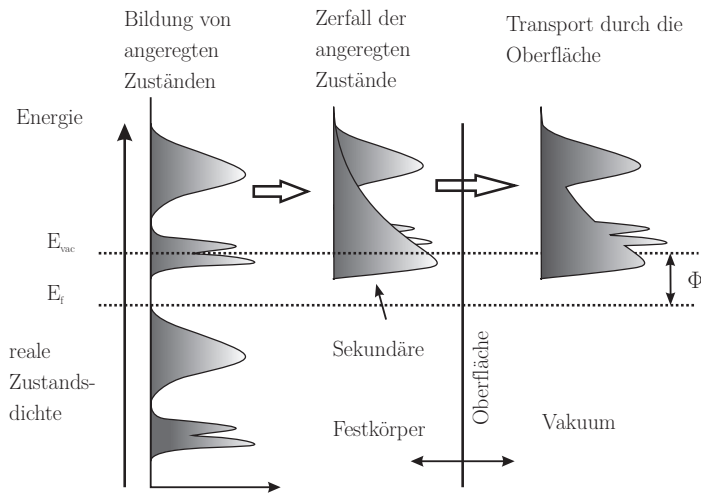


Abbildung 3.3: Schematischer Ablauf der Photoionisation in drei Stufen.

der Bandstruktur erlaubt, woraus folgt: $\underline{k}_f \approx \underline{k}_i + \underline{G}$, wobei \underline{G} ein beliebiger reziproker Gittervektor, \underline{k}_i und \underline{k}_f die Wellenvektoren des Elektrons im Anfangs- bzw. Endzustand sind. Aufgrund der Erhaltung der Parallelkomponente des Elektronenimpulses sind die UPS-Spektren von der Richtung des Wellenvektors abhängig.

Die Zustandsdichte der Anfangszustände lässt sich nur dann direkt aus einem Spektrum bestimmen, wenn alle Elektronen in einen konstanten Endzustand angeregt werden, um so den Einfluss von $D_{(v)f}$ auszuschließen. Möchte man wiederum die Zustandsdichte der Endzustände bestimmen, müssen die Elektronen aus einem konstanten Anfangszustand emittiert werden.

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde die Verteilung $N(E)$ der kinetischen Energie der photoemittierten Elektronen bei konstanter Photonenenergie bestimmt, woraus man eine sogenannte „Energy Distribution Curve“ (EDC) erhält. Nach Gleichung 3.2 sind die Intensitäten der emittierten Photoelektronen bei diesem Messverfahren sowohl aus Zustandsdichten des Anfangs- als auch des Endzustands bestimmt, weshalb man von „Joint Density of States“ (JDOS) spricht.

Vermeiden lässt sich eine Vermischung der Anfangs- und Endzustände, indem bei konstanter kinetischer Energie der photoemittierten Elektronen die Photonenenergie variiert wird und so bei konstantem Endzustand die Energieverteilung der Anfangszustände ermittelt werden kann. Dieses Verfahren wird als „Constant Final State“- oder CFS-Spektroskopie bezeichnet.

Weiterhin ist es möglich, bei konstanter Anfangsenergie die Energieverteilung der Endzustände zu messen. Hierzu wird zur Bestimmung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen synchron die Photonenenergie durchgefahren, um die Energiedifferenz konstant zu halten. Dieses Verfahren wird als „Constant Initial State“- oder CIS-Spektroskopie bezeichnet.

Für die beiden letzten Messverfahren sind Quellen notwendig, die ein breites Energiespektrum zur Verfügung stellen, wie z.B. Synchrotronstrahlung. Meistens ist jedoch die Struktur der Endzustandsdichten weniger ausgeprägt als die der Anfangszustände, so dass die EDC-Spektroskopie ausreichend Informationen über die Anfangszustände bereitstellt. Diese Spektren lassen sich im Labormaßstab leicht mit Hilfe von Gasentladungslampen, wie sie auch während dieser Arbeit benutzt wurden, realisieren.

In Abbildung 3.4 ist die Energiebilanz der Photoemission graphisch dargestellt. Aus der Energieerhaltung ergibt sich für die kinetische Energie E_{kin} des emittierten Elektrons, falls keine Streuprozesse auftreten:

$$E_{\text{kin,Pr}} = \hbar\omega + E_{\text{B}} - \Phi_{\text{Pr}}. \quad (3.4)$$

Hierbei ist $\hbar\omega$ die Energie der Photonen, E_{B} die Bindungsenergie des Zustands und Φ_{Pr} die Austrittsarbeit der Probe.

Innerhalb des Energieanalysators wird eine Korrekturspannung derart angelegt, dass das Ferminiveau der Probe mit dem Vakuumniveau des Analysators zusammen fällt, um auch Elektronen detektieren zu können, deren kinetische Energie zu klein ist, um die Austrittsarbeit des Spektrometers zu überwinden. Die vom Spektrometer gemessene Energie ist dann:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin,Sp}} &= E_{\text{kin,Pr}} + \Phi_{\text{Pr}} \\ \rightarrow E_{\text{kin,sp}} &= \hbar\omega - |E_{\text{B}}|. \end{aligned} \quad (3.5)$$

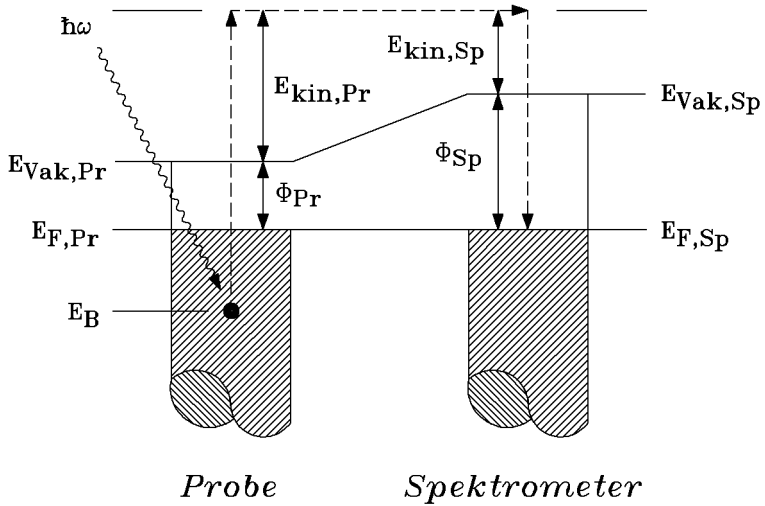


Abbildung 3.4: Energiediagramm einer UPS-Messung, bei der die Probe und der Analysator leitend verbunden sind.

Die emittierten Photoelektronen aus den höchsten besetzten Niveaus besitzen maximale kinetische Energie. Bei Isolatoren ohne besetzte Defekte stammen die Elektronen von der Valenzbandoberkante, bei Metallen von der Fermikante ($E_B = 0$). Die maximale kinetische Energie im Spektrum ist damit:

$$E_{\text{kin,Sp}}^{\text{max}} = \hbar\omega. \quad (3.6)$$

Die Lage von $E_{\text{kin,Sp}}^{\text{max}}$ ist demnach nur vom Abstand des höchsten besetzten Zustands vom Fermi-Niveau und der Photonenenergie abhängig. Die minimale kinetische Energie des emittierten Elektrons mit $E_{\text{kin,Pr}} = 0$ ergibt sich nach Gleichung 3.5 zu:

$$E_{\text{kin,Sp}}^{\text{min}} = \Phi_{\text{Pr}}. \quad (3.7)$$

Die Austrittsarbeit der Probe lässt sich demnach direkt an der niederenergetischen Einsatzkante des Spektrums bestimmen.

3.3 Metastable Induced Electron Spectroscopy (MIES)

MIES beruht auf der Wechselwirkung von metastabilen Heliumatomen mit der Oberfläche. Hieraus ergibt sich die größtmögliche Oberflächensensitivität, da die Teilchen nicht in die Oberfläche eindringen [28]. Trifft nun ein Ion oder angeregtes Atom auf eine Oberfläche, kann es auf unterschiedliche Weise zur Emission von

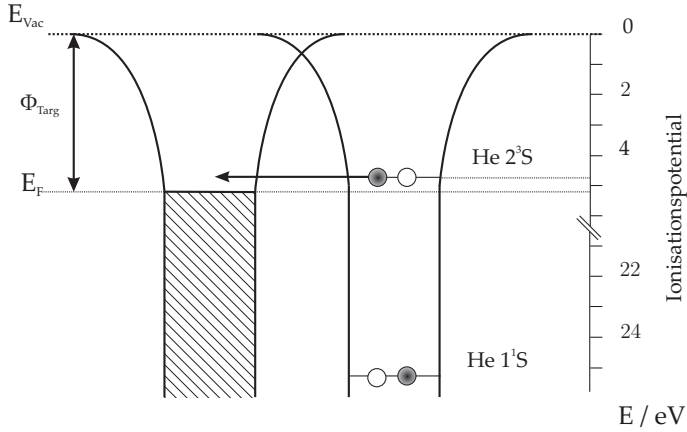


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines resonanten Transfers.

Elektronen kommen. Abhängig von der Geschwindigkeit des Projektils unterscheidet man zwischen einer kinematischen oder elektronischen Wechselwirkung. Die hier für MIES verwendeten metastabilen Heliumatome besitzen nur thermische kinetische Energie, die nicht ausreicht, um in die Oberfläche einzudringen oder sie zu verändern. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche mit anschließender Elektronenemission kann deshalb nur auf elektronischen Prozessen mit der äußersten Atomlage der Oberfläche beruhen. Mögliche Prozesse der Spektroskopie mit metastabilen Edelgasatomen werden nachfolgend beschrieben.

3.3.1 Resonanter Transfer (RT) und Auger Neutralisation

Wird der Abstand zwischen ankommenden Edelgasatom und der Oberfläche klein genug, kommt es zum Überlapp der Wellenfunktionen der Oberflächenatome und des ankommenden Atoms. Nach Fermis Goldener Regel (Gleichung 3.8) erhöht sich die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen resonanter Zustände und die Übergangsrate ergibt sich zu:

$$\Gamma(s) = 2\pi \sum_k \rho\epsilon_a \cdot |M_{a,k}^T|^2 \text{ mit } |M_{a,k}^T| = |\langle a|V|k \rangle|^2. \quad (3.8)$$

Γ ist hierbei die Übergangsrate zwischen den beiden Zuständen, $\rho\epsilon_a$ die Zustandsdichte und $|M_{a,k}^T| = |\langle a|V|k \rangle|^2$ das Übergangsmatrixelement. Der Übergang kann in beide Richtungen erfolgen. In Abbildung 3.5 wird der resonante Transfer (RT) am Beispiel einer Goldoberfläche graphisch dargestellt. Für Gold liegt das Minimum des Leitungsbandes unterhalb des 2s-Niveaus des He*, weshalb das 2s-

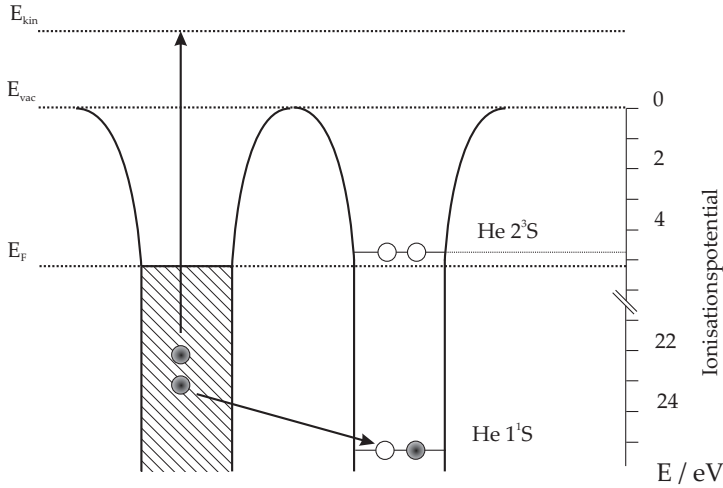


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Augerneutralisation.

Elektron des He^* in einen unbesetzten Zustand tunneln kann. Durch diesen resonanten Transfer entsteht ein positiv geladenes Heliumion (He^+) vor der Probenoberfläche. In der darauf folgenden Auger Neutralisation geht ein Elektron der Oberfläche in den unbesetzten $1s$ -Zustand des He^+ über, worauf die dabei frei werdende Energie an ein zweites Elektron der Oberfläche übertragen wird, welches mit der überschüssigen Energie emittiert wird [40]. Die Auger Neutralisation (AN) oder auch Auger Capture (AC) wird in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt.

Eine Energiebilanz lässt sich mit Hilfe des Ionisationspotentials IP , welches sich aus der Austrittsarbeit der Probe Φ_{Pr} , dem Fermi-niveau E_F und der Energie des $1s$ -Zustands E_{1s} zusammensetzt,

$$IP = \Phi_{Pr} + E_F - E_{1s} \quad (3.9)$$

und der mittleren Energie E der am AN-Prozess beteiligten Probenelektronen aufstellen. Unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{Sp} ergibt sich die Energiebilanz zu:

$$\begin{aligned} E_{kin,Pr} + \Phi_{Pr} + E_F - (E - x) &= (E + x) - E_{1s} \\ \rightarrow E_{kin,Pr} &= IP - 2(\Phi_{Pr} + E_F - E) \\ \rightarrow E_{kin,Sp} &= IP - \Phi_{Pr} - \Phi_{Sp} - 2(E_F - E). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Die größte kinetische Energie besitzt ein emittiertes Elektron, wenn seine mittlere Energie der des höchsten besetzten Orbitals entspricht ($E = VBM = E_F + \Delta E$)

oder im Falle eines Metalls der Fermikante ($\Delta E = 0$):

$$E_{\text{kin,Sp}}(E = VBM) = IP - \Phi_{\text{Pr}} - \Phi_{\text{Sp}} - 2 \Delta E. \quad (3.11)$$

Für die Breite eines gemessenen AN-Spektrums folgt damit:

$$E_{\text{kin,Sp}}(E = VBM) - E_{\text{kin,Sp}}(E_{\text{kin.Pr}} = 0) = IP - 2 \Phi_{\text{Pr}} - 2 \Delta E. \quad (3.12)$$

Aufgrund der Beteiligung von zwei Oberflächenatomen an den Prozessen ergibt sich als Energieverteilung $N(E)$ der emittierten Elektronen im Wesentlichen eine Selbstfaltung der Zustandsdichte.

$$N(E) \sim \int_{-E}^E M_1 D(E+x) M_2 D(E-x) dx \quad (3.13)$$

$D(E)$ ist hier die Zustandsdichte bei der Energie E , M_1 , bzw. M_2 sind die jeweiligen Übergangsmatrixelemente.

3.3.2 Augerabregung (Auger deexcitation, AD)

Augerabregung (Auger Deexcitation, AD) ist bei Metallen am wahrscheinlichsten. Während des AD besetzt ein Elektron der Probenoberfläche mit der Bindungsenergie E_B den unbesetzten 1S-Zustand des angeregten He-Atoms, worauf das Elektron im 2S-Zustand mit der überschüssigen Energie emittiert wird. Eine schematische Skizze des Prozesses ist in Abbildung 3.7 am Beispiel eines Isolators dargestellt.

Prinzipiell ist dieser Prozess immer möglich. Liegen jedoch unbesetzte Zustände der Oberfläche in Resonanz mit den 2S-Niveau des He^* oder besetzte Zustände in Resonanz mit dem $\text{He}^{-*}1s2s^2$ -Niveau, ist ein resonanter Transfer bzw. Autodetachment (siehe unten) aufgrund der hohen Übergangsraten dieser Prozesse wahrscheinlicher.

Für die vom Spektrometer detektierte Energie gilt für die Augerabregung dann:

$$E^* + (E_B - E_{1S}) = (E_F - E_{1S}) + \Phi_{\text{Targ}} + E_{\text{kin,Targ}} \quad (3.14)$$

$$\rightarrow E_{\text{kin,Targ}} = E^* - \Phi_{\text{Targ}} - (E_F - E_B) \quad (3.15)$$

$$\rightarrow E_{\text{kin,Spec}} = E^* - \Phi_{\text{Spec}} - (E_F - E_B). \quad (3.16)$$

Ein AD-Spektrum ist, im Gegensatz zum AN-Spektrum, nicht von der Endzustandsdichte der Oberfläche abhängig, da das Oberflächenelektron in einen atomaren Zustand übergeht. AD-Spektren können somit gut mit UPS-Spektren verglichen werden.

3.3.3 Autodetachment (AU)

Hat ein Metall eine hinreichend kleine Austrittsarbeit, wie es z.B. bei Alkalimetallen der Fall ist, liegen besetzte Zustände der Probenoberfläche in Resonanz mit dem He^*2s -Niveau. In diesem Fall können Elektronen der Oberfläche in einem

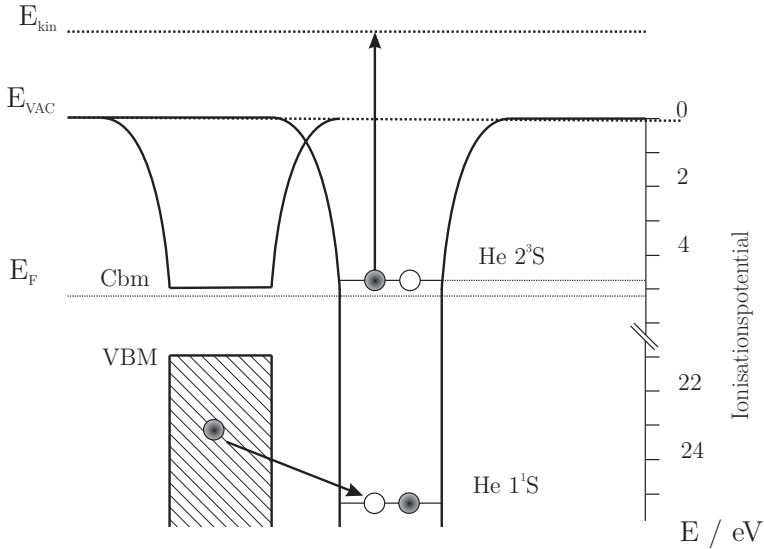


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Augerabregung.

resonanten Transfer das 2s Niveau des He^* besetzen. Das nun entstandene negative He^{-*} zerfällt in einem intra-atomaren Auger-Prozess, in dem das noch freie 1s-Niveau von einem Elektron des 2s-Niveaus besetzt und das zweite 2s-Elektron emittiert wird. In Abbildung 3.8 ist dieser Prozess skizziert. Im Spektrum liefert der AU-Prozess eine scharfe Struktur an der Fermikante, deren Halbwertsbreite durch die Lebensdauer des negativen He^* bestimmt ist. Diese ist im Falle des Heliums mit ca. 10^{-15} s sehr kurz [45], woraus eine Halbwertsbreite von 0,5 eV resultiert [43].

Parallel zum Autodetachment kann das He^{-*} auch durch den Auger-Abregung zerfallen. Hierbei wird der freie 1s-Zustand des He^{-*} durch ein Oberflächenelektron besetzt und beide 2s-Elektronen werden emittiert [15]. Die hieraus resultierenden Spektren sind wenig strukturiert, da in die kinetische Energie der beiden emittierten Elektronen die Zustandsdichte der Oberfläche eingeht und diese dann auf zwei Elektronen verteilt wird.

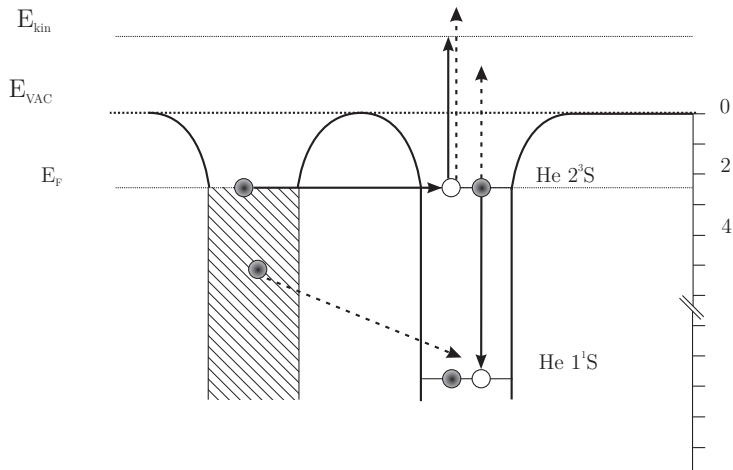


Abbildung 3.8: Graphische Darstellung des Autodetachment (AU).

Kapitel 4

Präparation und Behandlung der Proben

Die Präparation der Proben ist abhängig von der Beschaffenheit der zu untersuchenden Substanz. Grundsätzlich wurde darauf geachtet, die zu untersuchende Substanz durch die Präparation nicht zu verändern oder zu verunreinigen. Gleichzeitig sollten möglichst optimale Bedingungen für die Spektroskopie geschaffen werden. Folgende Möglichkeiten zur Probenpräparation boten sich an:

- Schneiden von dünnen Scheiben mit Hilfe eines Mikrotoms oder, wie in dieser Arbeit, eines Hobels.
- Zerkleinern und Pressen zu Tabletten.
- Auflösen der Substanz und anschließendes Aufschleudern auf ein Substrat bzw. Eintauchen des Substrats in die Lösung.
- Verdampfen der Substanz unter reinen UHV-Bedingungen.

4.1 Präparation von Lignin

Lignin, organosolv (Sigma Aldrich[®]), wurde ohne weitere Reinigung benutzt. Die zu präparierenden Ligninproben dürfen bei der Präparation nicht verunreinigt werden, müssen genügend leitfähig für die Messung sein um Aufladungseffekte zu vermeiden und zuletzt sollte die Schicht geschlossen und dick genug sein, um Beiträge des Substrats zu unterdrücken.

Erste XPS-Messungen wurden an gepressten Proben durchgeführt. Bei der Spektroskopie von Lignin, welches zu 70 % aus Kohlenstoff und zu 30 % aus Sauerstoff zusammengesetzt ist, besteht die Schwierigkeit darin, die eigentliche Probe von möglichen Verunreinigungen zu unterscheiden. Diese bestehen i.A. zu beliebigen Teilen aus Kohlen- und Sauerstoff.

Um nun beim Pressen der Probe eine Kontamination der Probenoberfläche durch den Stempel zu vermeiden, wurden die gepressten Tabletten gespalten und die Seite der Bruchfläche wurde spektroskopiert.

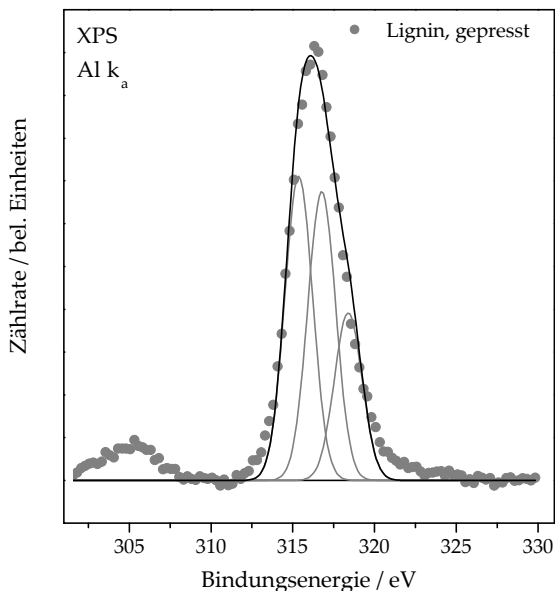


Abbildung 4.1: XPS C 1s-Spektrum einer gepressten Ligninprobe. Fit mit vorgegebenen Parametern ist nicht sinnvoll.

Derartig hergestellte Proben konnten ins UHV eingeschleust und mit XPS gemessen werden. Bauartbedingt emittiert die verwendete, nicht monochromatisierte Röntgenquelle neben Photonen auch langsame Elektronen in Richtung der Probe. Diese langsamen Elektronen neutralisieren die bei der Messung auftretenden Ladungen an der Oberfläche teilweise. Aus diesem Grund konnten die verhältnismäßig dicken Ligninproben mit XPS bezüglich ihres Verhältnisses zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff analysiert werden. Eine genauere Analyse der chemischen Umgebung des Kohlenstoffs mit Hilfe der weiter unten in diesem Abschnitt beschriebenen Auswertung des C 1s-Spektrums ergab keine sinnvollen Ergebnisse, da sich die gepressten Proben während der Messung noch so weit aufluden, dass die daraus resultierende Verbreiterung der Strukturen eine Auswertung unsinnig und unter Verwendung der bekannten Auswerteparameter unmöglich machte.

Abbildung 4.1 zeigt das C 1s-Spektrum einer gepressten und, wie oben beschrieben, gespaltenen Ligninprobe. Berücksichtigt man bei der Auswertung die zuvor ermittelte Halbwertsbreite von 2,0 eV und die Verschiebung von 1,4 eV von Peak C_2 bzw. 3,1 eV von C_3 gegenüber C_1 , lässt sich das Spektrum in Abbildung 4.1 nicht physikalisch sinnvoll annähern. Der Verlauf der C 1s-Emission wird zwar in groben Zügen wiedergegeben, jedoch ergeben die Zusammensetzung der Anteile C_1 bis C_3 und deren Abstände untereinander für Lignin keinen Sinn. Die gute Wiedergabe der C 1s-Struktur ist nur in deren Symmetrie begründet. So lässt sich

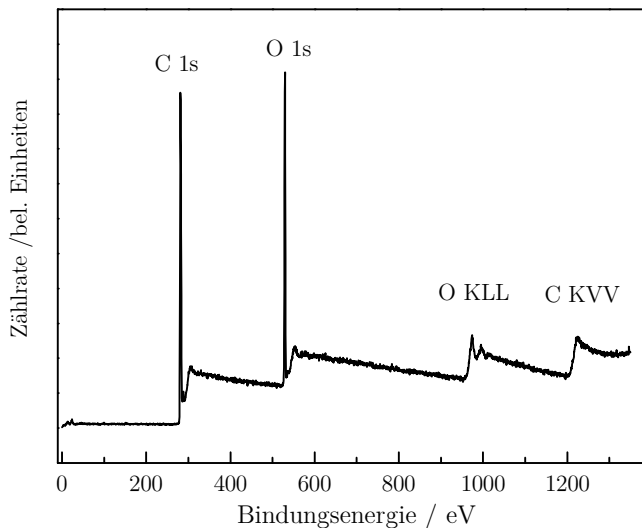


Abbildung 4.2: XPS-Übersichtsspektrum einer typischen Ligninprobe, die mit Hilfe von DMSO präpariert wurde. Die Abwesenheit von Schwefel spricht für das vollständige Entweichen des Lösungsmittels.

jede gaußförmige Kurve durch die Addition beliebig vieler gaußförmiger Kurven mit ausreichend geringem Abstand zueinander wiedergeben.

Ziel der Arbeit ist auch, die Valenzbandspektroskopie an unbehandelten und plasmabehandelten holzartigen Oberflächen mit MIES bzw. UPS zu realisieren, bei denen es leider keine „eingebaute“ d.h. apparativ bedingte Kompensation der Aufladung gibt. Aus diesem Grund wurde Lignin in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst und auf Si(100) Wafer oder Goldfolie aufgeschleudert. Die so erzeugten Filme waren einerseits dick und homogen genug, um Beiträge des Substrats zu vermeiden, andererseits dünn genug, um sich während der Messung nicht aufzuladen. Das Lösungsmittel DMSO ist zum einen gut geeignet, um Lignin aufzulösen, zum anderen würden sich Lösungsmittelrückstände in der Probe gut detektieren lassen, da es Schwefel enthält. Schwefel konnte bei keiner präparierten Probe mit XPS nachgewiesen werden. In Abbildung 4.2 ist ein typisches Übersichtsspektrum von in DMSO gelöstem Lignin zu sehen. Die Si-Wafer erwiesen sich als Substrat bei der Plasmabehandlung als nur bedingt geeignet. Es ist möglich, dass der dünne, zunächst noch geschlossene Film nach der Plasmabehandlung nicht mehr geschlossen ist, so dass Silizium im XPS-Spektrum sichtbar wird. Da der Si-Wafer an der Oberfläche oxidiert ist und durch die Plasmabehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre weiter oxidiert wird, trägt der Sauerstoff der Substratoberfläche ebenfalls zum Spektrum bei. Der Unterschied der chemischen Verschiebung der Rumpfelektronen von Sauerstoff in SiO_2 und sauerstoffhaltigen Polymeren ist im allgemeinen kleiner als 1 eV [95]. Somit lässt sich mit der zur Verfügung stehenden

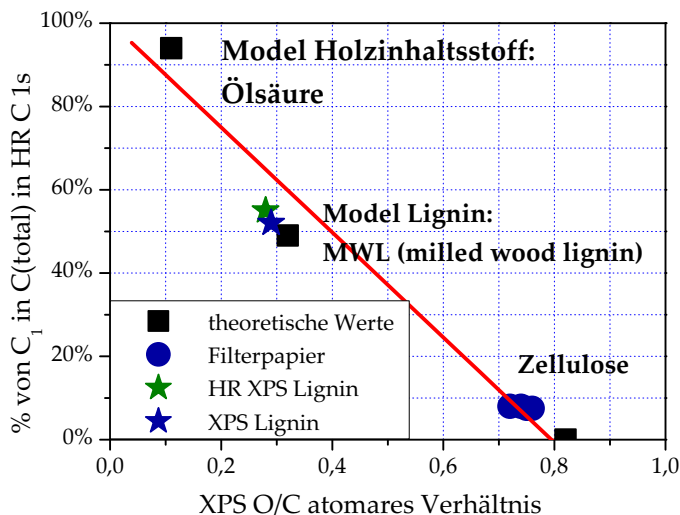


Abbildung 4.3: Korrelations-Diagramm nach [53]. Der grüne Stern symbolisiert das Ergebnis einer monochromatisierten XPS-Messung des verwendeten Lignins, welches in DMSO zur Beschichtung gelöst wurde. Der blaue Stern stellt die Ergebnisse der nicht monochromatisierten Messung dar.

XPS-Quelle nicht mehr eindeutig zwischen den einzelnen Sauerstoffspezies unterscheiden, weshalb auch keine Sauerstoffbeiträge des Substrats bei der Auswertung herausgerechnet werden können.

Weiterhin überlagern die Si 2p-Beiträge des Siliziumdioxids zum Valenzband die des Lignins in weiten Bereichen und erschweren die Interpretation unnötig. Zur Vermeidung dieser Problematik wurden alle weiteren Proben auf Gold präpariert.

Alle Substrate, auf denen außerhalb des UHVs Filme präpariert wurden, sind in Peroxomonoschwefelsäure, sogenannter Piranha-Lösung oder auch Carosche Säure, gereinigt und mit destilliertem Wasser abgespült worden, um Kohlenstoffverunreinigungen des Substrats und die daraus folgenden Verunreinigungen der eigentlichen Probe während des Beschichtungsprozesses zu minimieren.

Zur Auswertung der XPS-Detailspektren, die insbesondere zur Kontrolle der Probenpräparation dienen, wurde zunächst der lineare Untergrund abgezogen, der aufgrund inelastisch gestreuter Elektronen entsteht. Der Verlauf des Spektrums kann danach mit gaussförmigen Verteilungen gleicher Halbwertsbreite angenähert werden. Die Abstände der einzelnen Verteilungen sind aufgrund der chemischen Umgebung vorgegeben. Für Kohlenstoff, der einfach an Sauerstoff gebunden ist, ergibt sich eine Verschiebung von 1.3 bis 1.5 eV, für doppelt an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoff ca. 3.1 eV [5, 21, 22]. Die Halbwertsbreite für die Auswertung der Kohlenstoffspektren wurde experimentell an einer reinen Graphitprobe zu 2 eV ermittelt.

Die Spektren wurden mit Hilfe des Peakfit-Moduls von Origin 7.5 durch Gauss-

Verteilungen angenähert. Unter Verwendung der oben beschriebenen Halbwertsbreite und der chemischen Verschiebungen lassen sich die Anteile von C-C, C-O und C=O bzw. O-C-O ermitteln. Vergleicht man diese Ergebnisse mit Werten aus der Literatur, insbesondere mit einem Korrelationsdiagramm von Johansson et al. [53], lässt sich die Probenpräparation kontrollieren und eventuelle Kontaminationen können ausgeschlossen werden. In Abbildung 4.3 ist der Anteil aliphatischer und aromatischer Kohlenstoffbindungen über dem Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff der untersuchten Substanz aufgetragen. Abweichungen von theoretischen Werten, die mit schwarzen Quadraten gekennzeichnet sind, sind ein Maß für die Verunreinigung der Probe.

4.2 Präparation von Zellulose

Filterpapier, welches von anderen Arbeitsgruppen häufig für XPS-Messungen an Zellulose verwendet wird [5, 52], erwies sich als ungeeignet für MIES- und UPS-Messungen, da die Aufladung des Papiers nicht kompensiert oder vermieden werden konnte.

Ebenfalls ungeeignet sind Zelluloseschichten, die auf Aluminiumfolien aufgebracht sind, deren eigentliche Anwendung in der Chromatographie statt findet, da die Schichten ebenfalls zu dick sind und sich aufladen.

Pressen von Zellulosepulver erwies sich analog zum Pressen von Ligninproben als keine geeignete Probenpräparation, da die Aufladung der Probe nicht zu unterdrücken war.

Zelluloseschichten können ausreichend dünn aus mikrokristalliner Zellulose (Sigma Aldrich ®) präpariert werden, indem eine Suspension aus 10 ml Wasser und 0,5 g Zellulose hergestellt wird, in die ein Goldsubstrat eingetaucht und benetzt wird. Normalerweise bildet sich beim Eintrocknen ein gleichmäßiger, fast geschlossener, dünner Zellulosefilm, der für UPS-Messungen geeignet ist.

Die Zellulosefilme wurden wie folgt präpariert: Eine 0,5 mm dicke Goldfolie wurde zunächst in Piranhalösung gereinigt und mit sauberem Wasser abgespült. Darauf wurden die Substrate in die Apparatur eingeschleust und 20 Minuten mit Argonionen, welche eine kinetischen Energie von 4 kV haben, gesputtert. Der Reinigungsprozess wurde darauf mit UPS (HEI, HeII) und XPS kontrolliert.

Um Verunreinigungen der Zellulose zu vermeiden, sollte sie mit Reinstwasser zu einer Suspension vermischt werden. Hierzu war es notwendig das verwendete Gefäß über Nacht in Piranhalösung zu lagern, worauf es mehrere Stunden in Reinstwasser gekocht wurde. Aufgrund der recht komplizierten Handhabung des Reinstwassers war es praktischer, die Substrate im UHV durch Sputtern zu reinigen als sie in Reinstwasser zu kochen. Die Substrate wurden darauf wieder ausgeschleust, um sie mit der Zellulose-Suspension zu benetzen und umgehend, nach kurzer Trocknungszeit, wieder ins Vakuum zu transferieren. Es ist möglich, dass die gesputterten Goldfolien besser benetzbar sind als die nur in Piranhalösung gereinigte.

| Lignin | Stoff | Hersteller | Reinheit |
|-----------|-------------------|---------------|-----------------------|
| | Coniferylalkohol | Sigma Aldrich | 98% |
| | Sinapylalkohol | Fluka (GC) | purum ≥ 97,0% |
| | Zimtalkohol | Fluka | purum > 97,0 % |
| | Coumarylsäure | Fluka | purum ≥ 98,0 % |
| | Phenol | Fluka | puriss. p.a. ≥ 99,5 % |
| Zellulose | Biphenyl4Methanol | Fluka | purum ≥ 98,0 % |
| | D-(+)-Glukose | Fluka | ≥ 99,5 % |
| | D-(+)-Zellobiose | Fluka | ≥ 99,0 % |

Tabelle 4.1: Tabelle der verwendeten Fingerprint-Moleküle für Zellulose und Lignin.

| | Temperatur | Verdampfungszeit | Schichtdicke |
|------------------|------------|------------------|----------------|
| Phenol | 30 °C | 10 min | ca. 1 monolage |
| Zimtalkohol | 40 °C | 5 min | 1,8 nm |
| Coniferylalkohol | 75 °C | 5 min | 3,0 nm |
| Sinapylalkohol | 60 °C | 5 min | 4,0 nm |
| Glukose | 140 °C | 2 min | 10,0 nm |
| Zellobiose | 190 °C | 5-10 min | 11,0 nm |

Tabelle 4.2: Verdampfungsparameter der verwendeten „Fingerprint“-Moleküle.

4.3 Präparation der „Fingerprint“-Moleküle

Viele Moleküle, die ähnliche chemische Strukturen wie Lignin oder Zellulose aufweisen, können mit Hilfe eines thermischen Verdampfers unter UHV-Bedingungen verdampft werden, wodurch einfach dünne Schichten auf zuvor gereinigten Substraten präpariert werden können. Lignin oder Zellulose lassen sich auf diese Art leider nicht präparieren, da die Makromoleküle nicht als große Einheiten verdampfen, sondern im Verdampfer nur thermisch zersetzt (pyrolisiert) werden, so dass nur Bruchstücke des Biopolymers auf dem Substrat adsorbiert werden. Für Lignin und Zellulose geht diese thermische Zersetzung mit einem erheblichen Verlust an Sauerstoff einher, sodass die adsorbierten Bruchstücke keine ähnliche chemische Struktur mit dem Ausgangsmaterial aufweisen.

Der hier verwendete Verdampfer von Kentax (Kentax 4-cell evaporator) nimmt bis zu vier Quarzglasiegel auf, die sich durch eine Blende voneinander abschirmen lassen. Es besteht die Möglichkeit, zwei Tiegel von vier gleichzeitig zu betreiben. Die Temperatur wird mit Hilfe eines PID-Reglers konstant gehalten.

Der Verdampfer ist auf einem Vorschub montiert und kann mit Hilfe eines Ventils vollständig aus der Präparationskammer ausgeschleust werden. Nach dem Befüllen lässt er sich separat beumpfen und auf diesem Weg in die Präparationskammer einschleusen. In Tabelle 4.1 sind die verwendeten Substanzen aufgelistet, welche auf Goldsubstrate aufgedampft wurden. Alle Substrate wurden in Piranhalösung vorgereinigt, worauf sie zunächst im UHV auf 800 °C aufgeheizt und

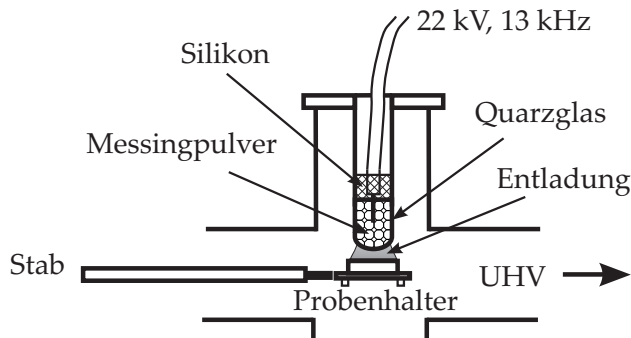


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau der Plasmabehandlung.

darauf 10 Minuten mit Argon Ionen von 4 keV kinetischer Energie gesputtert wurden. Die Verdampfungsparameter sind in der Tabelle 4.2 aufgeführt.

4.4 Präparation der Holzproben

Alle Messungen dieser Arbeit an Holz wurden an Fichtenholz angefertigt worden. Nach vielen Versuchen stellte sich heraus, dass sich die Proben am besten mit einem Tischlerhobel produzieren lassen. Der verwendete Hobel war an der Unterseite nicht lackiert, sodass Abrieb von Lacken ausgeschlossen werden konnte.

Sind die Späne ausreichend dünn und nicht zu sehr gewölbt, können sie ohne weitere Vorbehandlung in den Probenträger eingebaut werden.

Auf die Extraktion von typischen Holzinhaltsstoffen wurde bewusst verzichtet, da die zukünftige Plasmabehandlung der Hölzer ebenfalls an unbehandelten Hölzern vorgenommen werden soll. Weiterhin wird vermutet, dass die Plasmabehandlung eben diese hydrophoben Inhaltsstoffe von der Oberfläche entfernt, woraus unter anderem die guten Hafteigenschaften von Lacken und Leimen resultieren [97, 100].

4.5 Plasmabehandlung der Proben

Die Plasmabehandlung der ersten Proben fand außerhalb der Messapparatur statt, häufig auch im Labor der Arbeitsgruppe Viöl, was einen etwa einstündigen Transport der Probe zur Folge hatte. Diese Transporte waren auf Dauer zu kompliziert und fehlerträchtig, weshalb zunächst an der Reaktionskammer des Labor 410 und später auch an der Schleusenkammer des Labors 422 die Möglichkeit für eine Plasmabehandlung geschaffen wurde. Diese konnte in beiden Fällen in situ und mit beliebigen Gasen realisiert werden. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Bei einer Pulsfrequenz von 13 kHz, einer Pulsbreite von 600 ns, 22 kV und 2 mm Abstand zwischen Elektrode und Probenträger brannte die Entladung homogen.

4.5.1 Dielektrisch behinderte Entladung

Wird an ein Paar parallel angeordneter dielektrisch isolierter Elektroden eine Spannung angelegt, tritt bei genügend hoher Feldstärke ein Spannungsdurchbruch auf. Dieser findet in einer großen Anzahl einzelner Entladungskanäle statt, in sogenannten Filamenten. Der zugrunde liegende Mechanismus der einzelnen Kanaldurchbrüche unterscheidet sich vom Mechanismus der von Townsend beschriebenen Niederdruck Glimm-Entladung.

Bei Atmosphärendruck entsteht aufgrund der hohen Stoßwahrscheinlichkeit und der damit verbundenen lawinenartigen Ladungsträgervermehrung schon nach einem kurzen Wegstück eine große Anzahl von Ladungsträgern, die aufgrund der unterschiedlichen Driftgeschwindigkeiten der Ionen und Elektronen ein lokales Eigenfeld erzeugen, welches dem äußeren angelegten Feld überlagert wird [62]. Die höchste Feldstärke tritt an der Spitze des Kanals auf, so dass sich schnell ein leuchtender Entladungskanal ausbilden kann. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit beträgt ca. 10^7 - 10^8 cm/s, der Radius des Kanals beträgt ca. 10^{-2} – 10^{-1} cm. Das reduzierte Feld an der Spitze des Kanals erreicht ca. 500 bis 800 Td (1 Townsend entspricht 10^{-17} Vcm²), also ein Vielfaches des reduzierten Feldes zur Zeit des Spannungsdurchbruchs. In Luft bei Atmosphärendruck beträgt die Dicke der sich ausbreitenden ionisierten Region nur 0,02 cm. Photoionisation durch ultraviolette Strahlung vor dem Entladungskanal sorgt für genügend Elektronen, um eine Ausbreitung des Kanals zu ermöglichen.

Überbrückt der Kanal den Gasspalt, ist der Strom maximal. Es kommt zu einer raschen Ladungsträgeransammlung auf dem Dielektrikum, die zum Zusammenbruch des elektrischen Feldes an der Oberfläche führt, wodurch die Lebensdauer der Mikroentladung auf einige Nanosekunden limitiert ist. Für einen 1 mm-Entladungsspalt bei einem Druck von 1 bar beträgt die typischerweise transportierte Ladung 100 pC. Die Verlustenergie einer einzelnen Mikroentladung liegt in der Größenordnung von 1 μ J. Hieraus resultiert eine Erwärmung des Prozessgases um nur wenige Kelvin, während in den Entladungskanälen die mittlere Elektronenenergie einige eV beträgt [106]. Die Dichte der Entladungskanäle steigt mit der Energiedichte im Entladungsspalt, welche von der Frequenz und der angelegten Spitzenspannung abhängt, nicht aber von der Form der angelegten Spannung. Während des Spannungsanstiegs entstehen neue Entladungskanäle, die aufgrund der noch verbliebenen Ladungsträgeransammlungen, die das elektrische Feld lokal reduzieren, an neuen Orten auf dem Dielektrikum platziert sind. Ist die Frequenz der angelegten Spannung ausreichend groß, entstehen bei erneuter Spannungsumpolung die Entladungskanäle jedoch wieder an den alten Positionen. Hohe Spannung bei niedriger Frequenz führt zu einer Verteilung der Entladungskanäle, während niedrigere Spannungen bei hohen Frequenzen zur Neuzündung des alten Entladungskanals jede halbe Periode führen.

Diese Eigenschaften ändern sich erst, wenn die Frequenz der angelegten Spannung so hoch ist, dass nicht genügend Zeit bleibt, um alle Ladungsträger und angeregten Spezies aus dem Entladungskanal zu entfernen, bevor die nächste Entladung gezündet wird. Weitere Änderungen treten auf, wenn die Anstiegszeit der angelegten Spannung sehr kurz ist, sodass eine Vielzahl von Entladungskanälen gleichzeitig gezündet wird und dabei nicht genügend Fläche für die Oberflächenladungen zur Verfügung steht [63].

In Tabelle 4.3 sind einige typische Eigenschaften einer dielektrisch behinderten

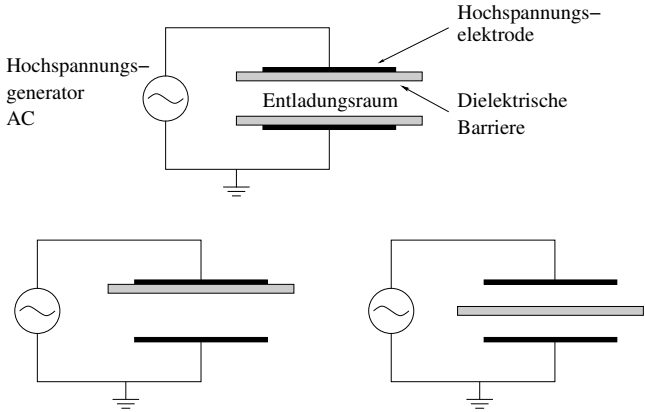


Abbildung 4.5: Übliche Elektrodenanordnungen für eine dielektrisch behinderte Entladung

| Eigenschaft | Einheit | Größe | | |
|--------------------------|--------------------|------------------|------------------|--------|
| | | niedrig | charakteristisch | hoch |
| Frequenz, ν_0 | kHz | 0,5 | 5 | 40 |
| Spannung, V | kV | 1,5 | 7 | 18 |
| Elektrodenabstand, d | cm | 0,2 | 0,4 | 3 |
| Elektrisches Feld, E | kV/cm | 2 | 8,5 | 12 |
| Gasdruck, p | Torr | 755 | 760 | 775 |
| Leistung, p | W | 10 | 200 | 2000 |
| Leistungsdichte, p | mW/cm ³ | 4 | 100 | 600 |
| Plasmavolumen | Liter | 0,03 | 0,2 | 2,8 |
| Elektronendichte, n_e | m ⁻³ | 10 ¹⁴ | 10 ¹⁵ | ? |
| Elektronenenergie, T_e | eV | 1 | 5 | 20 (?) |
| Ionenenergie, T_i | eV | 0,025 | 0,0225 | ? |

Tabelle 4.3: Plasmaquelleneigenschaften einer homogenen dielektrisch behinderten Entladung bei Atmosphärendruck (One Atmosphere Uniform Glow Discharge „OAUGDP“) bei den charakteristischen Arbeitsgasen He, Ar, N₂O, CO₂ und Luft.

Entladung aufgelistet, schematische Elektrodenkonfigurationen sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Um eine homogene Entladung bei Atmosphärendruck in Luft zu zünden, benötigt man ein elektrisches Feld von mindestens 8,5 kV/cm, damit ein Spannungsdurchbruch möglich wird. Die Frequenz der angelegten Spannung sollte so hoch gewählt werden, dass die Ionen aufgrund ihrer Trägheit annähernd nicht mehr durch das Wechselfeld verschoben werden, die Elektronen jedoch noch frei beweglich bleiben. Diese Frequenz liegt typischerweise im Kiloherzbereich.

Ist die Frequenz der angelegten Spannung so niedrig, dass sich Elektronen und Ionen frei bewegen können, kann die Entladung entweder gar nicht zünden oder sie ist stark filamentiert.

Wird die Frequenz zu hoch gewählt, so dass weder Elektronen noch Ionen beweglich sind, polarisiert die Entladung und bildet relativ große Entladungskanäle mit Durchmessern von ca. 100 μm .

Die mittlere Verschiebung x_{rms} , die ein Elektron oder Ion während einer halben Periode im Wechselfeld eines Plattenkondensators erfährt, ist durch

$$x_{\text{rms}} = \frac{2}{\pi} \frac{eE_0}{m\omega\nu_c} \quad (4.1)$$

gegeben. Hierbei ist E_0 das maximale elektrische Feld, ω die Frequenz der angelegten Spannung, m die Masse des Teilchens und ν_c die Kollisionsrate des Teilchens. Mit der Frequenz ν_0 der angelegten effektiven Spannung V_{rms} ergibt sich die Kreisfrequenz zu

$$\omega = 2\pi\nu_0. \quad (4.2)$$

Das maximale elektrische Feld E_0 zwischen den Kondensatorplatten lässt sich durch den Spitzenspannungswert V_0 ausdrücken, der an ihnen anliegt und dem Plattenabstand d :

$$E_0 = \frac{V_0}{d} = \frac{\pi V_{\text{rms}}}{2d}. \quad (4.3)$$

Die mittlere Ladungsträgerverschiebung x_{rms} muss kleiner oder gleich dem halben Elektrodenabstand sein, um Ladungsträgeransammlungen zwischen den Platten sicherzustellen. Aus den Gleichungen 4.2 und 4.1 erhält man:

$$\frac{d}{2} \approx \frac{eV_{\text{rms}}}{2\pi m\nu_0\nu_c d}. \quad (4.4)$$

Das Umstellen der Gleichung 4.4 nach der Frequenz ν_0 , oberhalb dieser eine homogene Entladung brennen sollte, liefert:

$$\nu_0 \approx \frac{eV_{\text{rms}}}{\pi m\nu_c d^2}. \quad (4.5)$$

Hierbei ist zu beachten, dass das Produkt $(m\nu_0)$ im Nenner für Elektronen kleiner ist als für Ionen. Die kritische Frequenz zum Einsatz einer homogenen Entladung (Festsetzen der Ionen) ist damit niedriger als der Einsatz einer filamentierten Entladung (Festsetzen der Elektronen). Hieraus ergibt sich der Frequenzbereich, innerhalb dessen die homogene Entladung betrieben werden kann zu:

$$\frac{eV_{\text{rms}}}{\pi m_i\nu_{ci}d^2} \leq \nu_0 \leq eV_{\text{rms}}\pi m_e\nu_{ce}d^2. \quad (4.6)$$

4.5.2 Leistungseinkopplung in das Plasma

Zur Oberflächenbehandlung benötigt man Leistungsdichten, die hoch genug sind, um die gewünschten Änderungen zu bewirken, jedoch sollten sie nicht so hoch sein, dass sie das Material beschädigen. Für die Plasmabehandlung von Holz galt immer die Bedingung das optische Erscheinungsbild nicht zu verändern.

Um die Energieeinkopplung in ein Plasma zu verstehen, betrachtet man zunächst einen einzelnen Ladungsträger, der sich zwischen zwei parallelen Platten befindet, an die ein Wechselfeld angelegt ist. An diesem Ladungsträger wird die folgende Arbeit verrichtet:

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{x} = eE(t)dx. \quad (4.7)$$

Die an das Ion oder Elektron abgegebene Leistung ist:

$$p = \frac{dW}{dt} = eE(t) \frac{dx}{dt} = eE(t)\dot{x} \quad (4.8)$$

in Watt pro Teilchen.

Das elektrische Feld zwischen zwei parallelen Elektroden ist:

$$\mathbf{E} = (E_0 \sin \omega t, 0, 0). \quad (4.9)$$

Unter der Annahme, dass die Entladung bei Atmosphärendruck frei von magnetischen Feldern ist, ergibt sich für die Bewegungsgleichung der Ionen und Elektronen nach dem Lorenzmodell:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} = -m\nu_c \mathbf{v} - e\mathbf{E}. \quad (4.10)$$

Der erste Term der rechten Seite ist der Lorenz Kollisionsterm, nach dem das Moment $m\mathbf{v}$ mit jeder Kollision, die mit der Kollisionsfrequenz ν_c stattfindet, verloren geht. Die x-Komponente von Gleichung 4.10 ist:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\nu_c \frac{dx}{dt} = eE_0 \sin \omega t. \quad (4.11)$$

Die allgemeine Lösung von Gleichung 4.11 ist :

$$x = C_1 \sin \omega t + C_2 \cos \omega t \quad (4.12)$$

mit den Konstanten C_1 und C_2 , die durch

$$\begin{aligned} C_1 &= -\frac{eE_0}{m} \frac{1}{\omega^2 + \nu_c^2} \quad \text{und} \\ C_2 &= -\frac{\nu_c eE_0}{\omega^2 + \nu_c^2} \end{aligned} \quad (4.13)$$

gegeben sind.

Bei Atmosphärendruck wird die Entladung bei Frequenzen zwischen 1 und 30 kHz betrieben, bei denen beispielsweise für Helium $\nu_{ci} \approx 6,8 \cdot 10^9$ Kollisionen pro Sekunde für die Ionen und $\nu_{ce} \approx 1,8 \cdot 10^{12}$ Kollisionen pro Sekunde für die Elektronen auftreten. Die Kollisionsfrequenz ν_c ist für Elektronen und Ionen sehr viel größer als die Anregungsfrequenz $\omega/2\pi$. Die Relation $\nu_c \gg \omega$ für Elektronen und Ionen bedingt, dass C_2 sehr viel größer ist als C_1 , oder:

$$C_2 \approx -\frac{eE_0}{\omega m \nu_c} \gg C_1. \quad (4.14)$$

Die Ableitung der Bewegungsgleichung 4.12 ist:

$$\dot{x} = C_1 \omega \cos \omega t - C_2 \omega \sin \omega t. \quad (4.15)$$

Die Substitution von Gleichung 4.9 für $E(t)$ und Gleichung 4.15 in Gleichung 4.8 liefert:

$$p = eE_0 \omega C_1 \sin \omega t \cos \omega t - eE_0 \omega C_2 \sin^2 \omega t. \quad (4.16)$$

Die mittlere Leistungsdichte erhält man durch Multiplikation von Gleichung 4.16 mit der Elektronen- oder Ionendichte und Integration über eine Periode $\omega t = 2\pi$. Hierbei verschwindet der erste Term von Gleichung 4.16 und es bleibt:

$$\bar{P} = n_e \bar{p} = \frac{n_e e E_0 \omega C_2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 \omega t \, d(\omega t) \quad (4.17)$$

$$= \frac{n_e e E_0 \omega C_2}{2}. \quad (4.18)$$

Substitution der Integrationskonstante C_2 durch Gleichung 4.14 liefert:

$$\bar{P} = -\frac{n_e e E_0 \omega}{2} \cdot \frac{\nu_c e E_0}{\omega m(\omega^2 + \nu_c^2)} = -\frac{e^2 E_0^2 \nu_c n_e}{2m(\omega^2 + \nu_c^2)}. \quad (4.19)$$

Da die typischen Anregungsfrequenzen des Plasmas im kHz-Bereich liegen, ν_c jedoch für Ionen im GHz-Bereich und für Elektronen im THz-Bereich liegt, gilt $\nu_c \gg \omega$, und Gleichung 4.19 lässt sich ändern zu:

$$\bar{P} \approx -\frac{n_e e^2 E_0^2}{2m\nu_c}. \quad (4.20)$$

Mit Gleichung 4.3 lässt sich das elektrische Feld durch die Effektivspannung ausdrücken:

$$\bar{P} = -\frac{n_e e^2}{2m\nu_c} \frac{\pi^2 V_{\text{rms}}^2}{4d^2} = -\frac{n_e \pi^2 e^2 V_{\text{rms}}^2}{8m\nu_c d^2}. \quad (4.21)$$

Nach Gleichung 4.21 ist die eingekoppelte Leistungsdichte im Plasma proportional zum Quadrat der angelegten Spannung.

Das maximale elektrische Feld E_0 lässt sich mit Hilfe der Gleichungen 4.1 und 4.2 mit $x_{\text{rms}} = d/2$ durch Plasma- und Reaktorparameter ausdrücken:

$$E_0 = \frac{\nu_0 \pi^2 m \nu_c d}{2e}. \quad (4.22)$$

Einsetzen von Gleichung 4.22 in Gleichung 4.20 liefert:

$$\bar{P} = \frac{n_e \pi^4 m \nu_c d^2 \nu_0^2}{8}. \quad (4.23)$$

Mit Hilfe von Gleichung 4.21 lässt sich das Verhältnis des Leistungsübertrags auf Elektronen bzw. Ionen aufstellen. Für eine feste Effektivspannung V_{rms} und einen festen Elektrodenabstand d beträgt das Verhältnis der übertragenen Energie:

$$\frac{\bar{P}_i}{\bar{P}_e} = \frac{m \nu_{ce}}{M \nu_{ci}}, \quad (4.24)$$

wobei m bzw. M die Elektronen- bzw. Ionenmasse ist und ν_{ce} bzw. ν_{ci} die Stoßfrequenzen der Elektronen und Ionen sind. Für ein Heliumplasma bei Atmosphärendruck ergibt sich:

$$\frac{\bar{P}_i}{\bar{P}_e} = \frac{1,8 \cdot 10^{12}}{41837 \cdot 6,8 \cdot 10^9} = 0,036. \quad (4.25)$$

Damit wird in einem Heliumplasma der größte Teil der Leistung auf die Elektronen übertragen [86].

Kapitel 5

Messungen an Holz und seinen Bestandteilen

Holz setzt sich im Wesentlichen aus Zellulose, Lignin und sogenannten Holzinhaltstoffen, wie Harze und Terpene zusammen. Aufgrund der Komplexität der einzelnen Komponenten werden zunächst die einzelnen Bestandteile des Holzes untersucht. In dieser Arbeit wird der Schwerpunkt auf die Hauptbestandteile Lignin und Zellulose gelegt.

Um die Elektronenspektren von Holz, Zellulose und Lignin interpretieren zu können, werden diese getrennt untersucht und zunächst auf einfachere Modellsubstanzen, sogenannte „Fingerprint-Spektren“ zurückgeführt und ggf. weiteren Behandlungen unterzogen und spektroskopiert.

Die elektronische Struktur der Ligninoberfläche soll durch die Kombination der Methoden MIES, UPS und XPS verstanden werden. Aufgrund der Komplexität des Biopolymers sind die gewonnenen Spektren jedoch noch nicht interpretierbar, weshalb weitere, kleinere und damit weniger komplexe Moleküle untersucht werden. Als Modellsubstanzen bzw. „Fingerprint-Moleküle“ für die unterschiedlichen chemischen Bindungen, die im Lignin gefunden werden, dienen die Precursoren Coniferylalkohol und Sinapylalkohol sowie weitere Moleküle mit ähnlicher chemischer Grundstruktur, wie Zimtalkohol, Phenol und Benzol, die in Abbildung 5.1 aufgelistet sind. Als besonders hilfreich erweist sich auch der Vergleich der Valenzbandspektren mit denen von Polymeren mit gleichen funktionellen Gruppen.

Analog zu den Ligninoberflächen soll die elektronische Struktur der Zellulose anhand von „Fingerprint-Spektren“ und dem Vergleich mit Ergebnissen aus geeigneter Literatur verstanden werden. Hierzu wird aus mikrokristalliner Zellulose (Sigma Aldrich) und Reinstwasser (≤ 4 ppm organische Verunreinigung, spezifischer Widerstand $>18 \text{ M}\Omega$) eine Suspension hergestellt, welche sich auf Goldsubstrate aufschlämmen lässt.

Als Modellsubstanzen für die Zellulose eignen sich zum einen die Glukose, welche einen einzelnen Baustein der Zellulose darstellt sowie die Zellobiose, welche aus zwei Glukosemolekülen besteht, die glykosidisch gebunden sind und der Zellu-

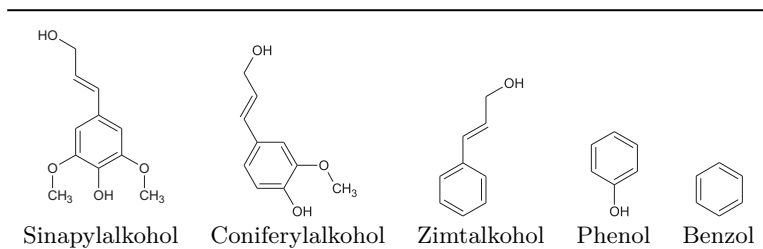


Abbildung 5.1: Precursoren von Lignin (Sinapylalkohol und Coniferylalkohol) sowie „Fingerprint-Moleküle“ Zimtalkohol, Phenol und Benzol

lose damit aufgrund der gleichen Grundstruktur ähnlicher sind. Der große Vorteil dieser beiden Substanzen besteht in der Möglichkeit, sie unter UHV-Bedingungen, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, zu verdampfen, woraus sich eine gut reproduzierbare und kontrollierbare Präparation ergibt.

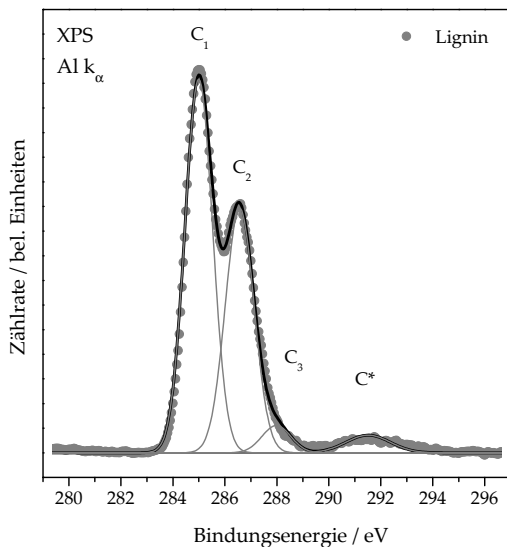
Nachfolgend werden die einzelnen Oberflächen im unbehandelten sowie im plasma-behandelten Zustand spektroskopiert.

5.1 Unbehandelte Ligninoberflächen

In Abbildung 5.2 ist ein hoch aufgelöstes C 1s-XPS-Spektrum von Lignin zu sehen. Nach dem oben beschriebenen Formalismus kann das Spektrum in vier Beiträge unterteilt werden [21, 22]. Der erste Teil C1 bei 285 eV Bindungsenergie besteht aus Beiträgen von aliphatischen C-H / C-C und aromatischen C-C Bindungen. Teil C2 mit einer chemischen Verschiebung von $\Delta E=1,5$ eV, bezogen auf C1, wird von C-O Verbindungen gebildet. C3 mit einer chemischen Verschiebung von $\Delta E=2,9$ eV relativ zu C1 setzt sich aus O-C-O bzw. C=O Bindungen zusammen. Die Struktur C4 bei $\Delta E=6,5$ eV entsteht durch „Shake-up Übergänge“ von $\pi \rightarrow \pi^*$ in den aromatischen Ringen.

Im Übersichtsspektrum der Ligninoberfläche, welches in Abbildung 4.2 zu sehen ist, ist neben Kohlenstoff und Sauerstoff kein Beitrag eines weiteren Elements zu sehen. Insbesondere sind keine Beiträge des Siliziumsubstrats sichtbar, weshalb von einer geschlossenen Schicht ausgegangen werden kann. Diese ist jedoch dünn genug, sodass keine Aufladung der Probe stattfindet, die sich in einer Peakverbreiterung bzw. einer Verwaschung der Strukturen der Valenzbandspektren äußern würde. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff des Ligninfilms beträgt 0,26 und der Anteil von C₁ im gesamten C 1s-Peak beträgt 0,55. Damit passt er gut in das oben vorgestellte Korrelationsdiagramm von Johannsson et al. [54] und ist dort durch den grünen Stern gekennzeichnet.

Die hoch aufgelösten XPS-Rumpfniveau- und Valenzbandspektren wurden am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung - (IFAM) in Bremen mit einem VG ESCA-Lab 220i-XL aufgenommen. Das Spektrometer ist mit einem magnetischen Linsensystem und einem Halbkugelanalysator ausgerüstet [93]. Um eine Kontamination der Proben während des Transports auszuschließen zu können, wurden zunächst XPS (nicht monochromatisiert), UPS-



| Peak | Bindung |
|-------|---------------------------------|
| C_1 | C–C, C–H |
| C_2 | C–O |
| C_3 | O–C–O, O=C |
| C^* | $\pi \rightarrow \pi^*$ shakeup |

Abbildung 5.2: Hochaufgelöste XPS C 1s-Spektrum von Lignin

(He I und HeII) sowie MIES-Spektren mit der Clausthaler Anlage angefertigt, wobei insbesondere die UPS-Spektren zur Kontrolle herangezogen werden konnten, da diese zu Vergleichszwecken ebenfalls mit der Bremer Anlage angefertigt wurden.

In Abbildung 5.3 sind XPS – Valenzbandspektren von Lignin, Coniferylalkohol und Zimtalkohol zu sehen. Die Spektren lassen sich in zwei Teile trennen: zunächst die Region (g) um 28 eV Bindungsenergie, welche auf O 2s-Orbitale zurückzuführen ist und die Strukturen, die mit (f1), (f2) und (e) gekennzeichnet sind, welche C 2s abgeleiteten Orbitalen zuzuordnen sind.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit den Messungen an Polymeren, die in der Literatur zu finden sind, erlaubt die Zuordnung der charakteristischen Beiträge zu den Spektren. Der Vergleich mit Polyvinylmethylether (PVME) [12, 24, 81] lässt darauf schließen, dass die Struktur (f2) um 22 eV auf der Ionisation von bindenden C 2s-Molekülorbitalen (MOs), der Grundstruktur des Polymers, beruht. Die Strukturen (f1) und (e) um 18,5 und 14,9 eV beruhen auf der Ionisation von bindenden und nicht bindenden MOs, die aus C 2s-Orbitalen der Molekülgrundstruktur abgeleitet werden können [35, 76].

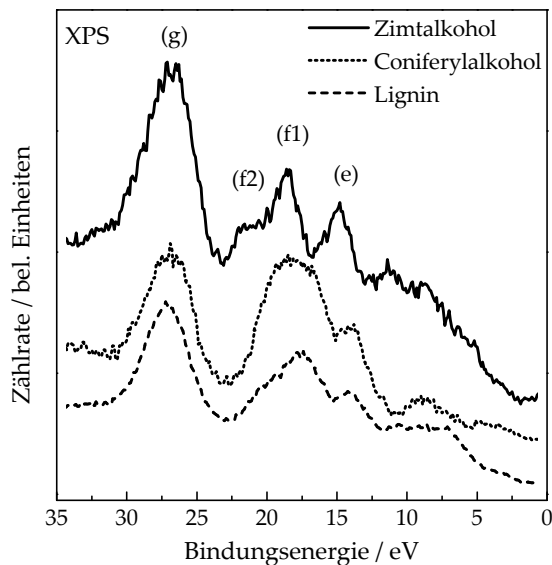


Abbildung 5.3: XPS Valenzband von unbehandeltem Lignin, Coniferylalkohol und Zimtalkohol.

Aufgrund des vergleichsweise kleinen Wechselwirkungsquerschnittes von $\text{Al}_{K\alpha}$ -Photonen (1486,6 eV) mit p-artigen Zuständen und dem daraus resultierenden schlechten Signal-Rausch-Verhältnis ist XPS nur bedingt geeignet, um die O bzw. C 2p-Zustände im Bereich zwischen ca. 10 und 2 eV Bindungsenergie zu untersuchen. UPS (HeII, HeI) hingegen weist einen etwa zehnmal größeren Wechselwirkungsquerschnitt mit p-artigen Zuständen auf und eignen sich somit sehr gut für derartige Untersuchungen. Die Wechselwirkung der Metastabilen hingegen ist unabhängig vom besetzten Zustand.

Die Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen UPS- bzw. MIES-Spektren von Lignin und Molekülen mit ähnlicher chemischer Struktur und funktionellen Gruppen. Die Spektren der verwendeten Moleküle sollen als „Fingerprintspektren“ für die unterschiedlichen chemischen Bindungen und funktionellen Gruppen des Lignins dienen und die Interpretation der Elektronenspektren des Lignins ermöglichen, auch in Kombination mit dem Vergleich der eigenen Ergebnisse mit denen aus der Literatur. Hierfür bieten sich wieder der Vergleich von Lignin mit Polymeren an, die die gleichen funktionellen Gruppen aufweisen.

Präpariert wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Moleküle. Das MIES- und UPS-Spektrum von Benzol in 5.4 und 5.5 von Bahr und Kempster [3] wird gezeigt, um die Beiträge von den Benzolringen zu identifizieren. Benzol zeigt in MIES und UPS vier charakteristische Strukturen aufgrund der Ionisation der höchstgelegenen Orbitale des Benzols. Im Einzelnen können die Beiträge übereinstimmend mit Kimura et al. [58] identifiziert werden als: (a) $1e_{1g}(\pi)$; (b)

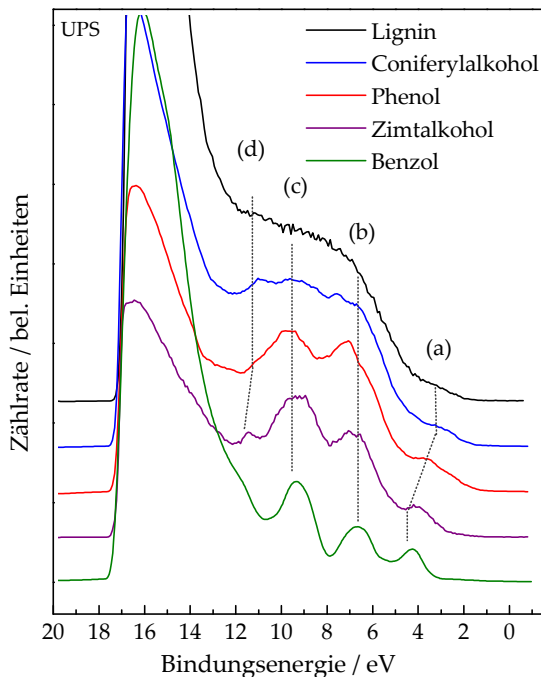


Abbildung 5.4: UPS-Spektrum von Lignin und entsprechenden „Fingerprint“-Substanzen.

$3e_{2g}$ (σCH) und $1a_{2u}$ (π); (c) $3e_{1u}$ (σCH), $1b_{2u}$ ($\sigma CC'$) und $2b_{1u}$ (σCH); (d) $3a_{1g}$ (σCH). Das zweite Spektrum von unten zeigt Phenol bei Raumtemperatur präpariert auf Si(100). Die Schichtdicke konnte mit XPS zu 0,4 nm bestimmt werden, was etwa einer Monolage entspricht. Entsprechend Kimura et al. [58] können die Beiträge wie folgt identifiziert werden: (a) $4a''$ (π_3) und $3a''$ (π_2); (b) $2a''$ (π_1), $21a'$ und $20a'$; (c) $19a'$ ($n_{O||}$), $1a''$ (π_0), $18a'$, $17a'$, $16a'$ und $15a'$.

Zimtalkohol ist im dritten Spektrum von unten zu sehen. In MIES zeigt er ein Spektrum, das dem des Benzols sehr ähnlich ist. Peaks (a), (b) und (c) sind bei gleichen Bindungsenergien zu finden, nur Peak (d) ist um 0,4 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Bedenkt man hierbei, dass MIES nur mit den äußeren Molekülorbitalen der Oberfläche wechselwirkt, muss aufgrund der Ähnlichkeit darauf geschlossen werden, dass die metastabilen He^* nur mit Orbitalen der Phenylgruppe wechselwirken. Das bedeutet, dass die Zimtalkohole auf der Oberfläche gleichmäßig orientiert sein müssen und die Phenylringe in Richtung Vakuum zeigen. Die Verschiebung von Peak (d) ist auf den Einfluss der anhängenden Propenol-Gruppe auf das entsprechende Molekülorbital der Phenylgruppe zurückzuführen.

Im UPS (HeI)-Spektrum zeigt Zimtalkohol ebenfalls vier scharfe Peaks, wel-

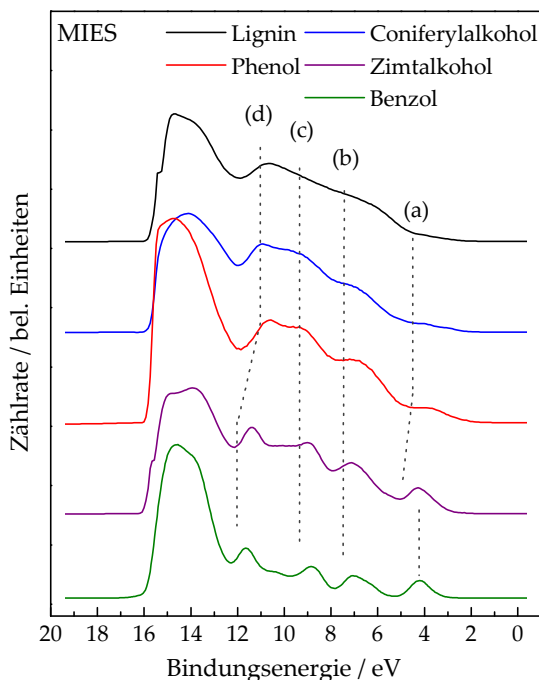


Abbildung 5.5: MIES-Spektrum von Lignin und entsprechenden „Fingerprint“-Substanzen.

che mit (a) bis (d) beschriftet sind. Hierbei stimmen die Strukturen (a) bis (c) mit den Strukturen des Benzols im MIES-Spektrum überein. Das Maximum des Peaks (d) ist nur noch schwer zu ermitteln, da Peak (d) wieder zu höheren Bindungsenergien verschoben ist, in diesem Fall wird er jedoch von der Emission von Sekundärelektronen überlagert.

Der Unterschied zwischen den MIES- und UPS-Spektren, insbesondere des Zimtalkohols, ist in den unterschiedlichen Informationstiefen der Messtechniken begründet. Aufgrund der größeren Informationstiefe enthalten die UPS-Spektren Informationen der Molekülteile, die dem Substrat zugewandt sind und im Falle des Zimtalkohols nicht nur Beiträge der Phenylgruppe, sondern des gesamten Moleküls.

Coniferylalkohol zeigt im Bereich (a) von 3,5 bis 4,8 eV Bindungsenergie die Ionisation von π -Bändern des Phenylrings [13, 58, 59].

Die Struktur zwischen 5 eV und 12 eV Bindungsenergie basiert auf der Emission aus C 2p und O 2p abgeleiteten Orbitalen. Peak (b) des Phenols ist nach Kimura et al. und Kishimoto et al. [58, 59] zum einen auf Beiträge des Orbitals $2a''$, welches aus Orbitalen des Rings sowie des Sauerstoffs der anhängenden OH-Gruppe gebildet wird, zuzuordnen. Hinzu kommen noch weitere Beiträge aus der

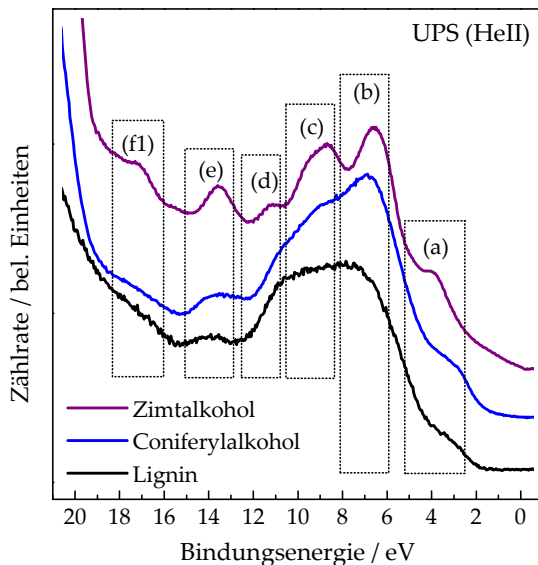


Abbildung 5.6: UPS (HeII)-Spektren von Lignin, Coniferylalkohol und Zimtalkohol.

anhängenden Kette, deren Beiträge für die breite Struktur zwischen 5 und 12 eV sorgt. Jedoch kann der Peak (b) hauptsächlich auf Emissionen des Molekülorbitals $2a''$ zurückgeführt werden, womit es als Indikator für Hydroxylgruppen gesehen werden kann.

Coniferylalkohol besitzt neben der Hydroxylgruppe am Ring noch eine weitere am Ende der anhängenden Propenolgruppe. Boulanger et al. [11] fand experimentell sowie theoretisch für Polymere, die C–OH-Gruppen enthalten, eine Verbreiterung der einzelnen Molekülorbitale zu Bändern. Speziell für Polyvinylalkohol seien die MOs um 4.46 eV Bindungsenergie fast komplett am Sauerstoffatom lokalisiert, womit die obige Annahme für Peak (b) gestützt wird. Ein weiterer Vergleich von Coniferylalkohol mit Methoxybenzol, gemessen von Hunger et al. [47], zeigt, dass in diesem Bereich keine weiteren Beiträge aus den Methoxygruppen hinzukommen, sie sind vielmehr im Energiebereich zwischen 6 und 8 eV bzw. zwischen 11 und 12,5 eV zu finden [76, 81]. Die Methoxygruppen des Coniferylalkohols bewirken weniger ausgeprägte Strukturen in den Bereichen (b), (c) und (d). Peak (d) wird bei Anwesenheit von Methoxygruppen um etwa 0,3 eV verbreitert. Orientierungseffekte wie beim Zimtalkohol können für Coniferylalkohol nicht festgestellt werden.

Die verhältnismäßig glatte Struktur der Ligninspektren kann man auf die dreidimensionale Vernetzung des Ligninpolymers zurückzuführen, welche eine zufällige Orientierung aller funktionellen Gruppen zur Folge hat und deshalb keine funktionellen Gruppen bevorzugt detektiert werden können.

| | (a) | (b) | (c) | (d) | (e)+(f) |
|-------------|----------------------------------|--|---|-----------------------|-----------------|
| Benzol | $1e_{1g} (\pi)$ | $3e_{2g} (\sigma CH)$ $1a_{2u} (\pi)$ | $3e_{1u} (\sigma CH)$ $1b_{2u} (\sigma CC)$ $2b_{1u} (\sigma CH)$ | $3a_{1g} (\sigma CH)$ | C2s |
| Phenol | $4a'' (\pi_3)$ $3a'' (\pi_2)$ | $2a'' (\pi_1)$ $21a' 20a'$ | $19a' (n_{O })$, $1a'' (\pi_0)$ $18a' 17a'$, $16a' 15a'$ | | C 2s |
| Zimtalkohol | wie Benz. | wie Benz. | wie Benz. | Phe | |
| Coniferyl | Phe | Hyd | Met | Met | Skelett C 2s |
| Lignin | Phe | Hyd | Met | Met | Skelett C 2s |

Tabelle 5.1: Zuordnung der Beiträge zu den Spektren von Lignin und den „Fingerprint“-Molekülen.

Die Struktur in MIES- und UPS (HeI)-Spektren bei Bindungsenergien größer 13 eV entsteht aufgrund sekundärer oder gestreuter Elektronen mit kleiner kinetischer Energie und ist deshalb nicht von Interesse.

In Abbildung 5.6 sind die UPS (HeII)-Spektren von Zimtalkohol, Coniferylalkohol und Lignin zu sehen.

Die Strukturen (a) bis (d), die schon für die MIES- und UPS-Spektren diskutiert wurden, sind deutlich zu erkennen. Band (e) bei 13,6 eV kommt durch die Ionisation von C 2s und O 2s abgeleiteten MOs zustande. Peak (e) des Zimtalkohols besteht wieder aufgrund seiner Orientierung zum Großteil aus Beiträgen der Phenylgruppe (14a') [58]. Im Falle von UPS kommen jedoch noch Beiträge vom Liganden hinzu, der dem Substrat zugewandt ist.

Die Anwesenheit von Methoxylgruppen des Coniferylalkohols bzw. des Lignins führt zu einer Verbreiterung der Struktur (e), die aus der Emission aus Methoxyl- und Hydroxylgruppen besteht. Die Struktur (d) [76, 81] wird hauptsächlich durch Methoxylgruppen gebildet, weswegen sie im Spektrum des Zimtalkohols nur wenig ausgebildet ist.

Die Struktur (f1) bei 17,3 eV gehört zu den C 2s abgeleiteten Bändern [35, 87], die, wie schon oben beschrieben, besser in XPS Spektren zu sehen sind.

5.2 Gesputterte Ligninoberflächen

Die oben gewonnenen Erkenntnisse sind von großem Nutzen, um Änderungen an den Oberflächen zu untersuchen, die durch Ionenbeschuss oder Wechselwirkung mit Radikalen hervorgerufen werden, die beispielsweise in Plasmen vorkommen.

Um nun den Einfluss von Ionen, die während einer Plasmabehandlung einen reinigenden und abtragenden Effekt haben, zu simulieren, wurde eine Ligninoberfläche mit Argonionen unterschiedlicher Energien gesputtert. Der große Vorteil hierbei ist eine in situ Probenbehandlung durch schrittweise Modifikation der Oberfläche in mehreren Sputterschritten unter ständiger spektroskopischer Kon-

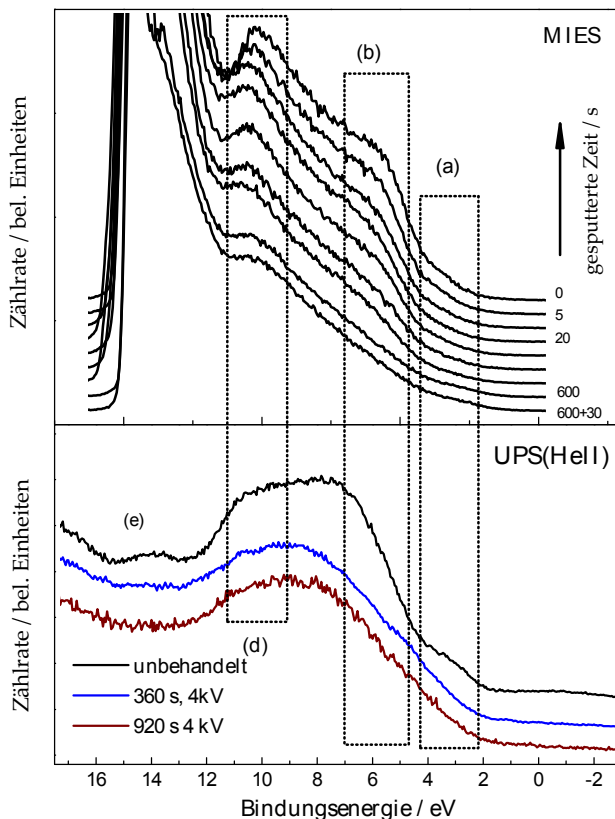


Abbildung 5.7: MIES- und UPS(HeII)-Spektren von gesputterten Ligninoberflächen, die in Abhängigkeit der gesputterten Zeit aufgetragen sind.

trolle. Wie nachfolgend zu sehen sein wird, sind hier die unterschiedlichen Informationstiefen der verwendeten Messmethoden von großem Nutzen.

Abbildung 5.7 zeigt MIES-Spektren einer Ligninoberfläche, die schrittweise, während des Sputterns mit Argonionen, aufgenommen wurden. Die kinetische Energie der Ionen betrug zu Anfang 1 keV und wurde für die letzten beiden Messungen auf 2 bzw. 4 keV erhöht.

Mit XPS konnten nach kurzer Sputterzeit noch keine signifikanten Änderungen im O/C – Verhältnis festgestellt werden. Im MIES-Spektrum des Lignins kann man jedoch bereits nach 2 s Sputtern den Verlust von Phenylgruppen in der Region (a) und den Verlust von Sauerstoff abgeleiteten Zuständen feststellen, da in den Regionen (b) und (d) die Beiträge abnehmen. Aufgrund der Tatsache, dass diese Änderungen zu dieser Zeit nur in MIES und weder in UPS noch in XPS

feststellbar sind, ändert kurzzeitiges Sputtern mit geringer Energie nur die Molekülstruktur an der Oberfläche. Das eigentliche Skelett des Makromoleküls bleibt erhalten. Am auffälligsten ist der schnelle Verlust der Phenylgruppen nach kurzer Sputterzeit. Ein Abbau von Phenylgruppen in einem Argonplasma konnte ebenfalls von France und Short für PET beobachtet werden [33].

Anhaltendes Sputtern mit 4keV kinetischer Energie hinterlässt dann auch tiefgreifendere Änderungen, die sich in einem sinkenden O/C – Verhältnis in XPS niederschlagen. So sinkt das O/C – Verhältnis von 0,30 auf 0,15, was zum Verschwinden des Peaks (e) im UPS Spektrum führt, welches im unteren Teil in Abbildung 5.7 zu sehen ist. Gleichzeitig steigt der Anteil von C₁ im Verhältnis zum gesamten C 1s-Peak von 0,54 auf 0,81. Das Verschwinden der Struktur (e) in UPS mit steigender Sputterdauer und einhergehendem Sinken des O/C – Verhältnisses bestätigt die Annahmen, die aufgrund der Fingerprint - Moleküle gemacht wurden.

Weiteres Sputtern führt zum Verschwinden von Peak (a) im UPS-Spektrum, welcher den Phenylgruppen zugeordnet ist, wesshalb darauf geschlossen werden kann, dass auch die tiefer liegenden Phenylgruppen und mit ihnen die Molekülstruktur zerstört wird. Der Ionenbeschuss scheint an der Oberfläche die Polymerstruktur des Lignins unter dem Verlust von Sauerstoff zu zerstören, was zu einer amorphen Kohlenstoffschicht an der Oberfläche führen kann. Diese Annahme kann durch einen Vergleich mit MIES-Spektren von Graphit aus Harada et al. [42] gestützt werden.

5.3 Plasmabehandelte Lignin- und Coniferylalkoholoberflächen

Mit Hilfe der Fingerprintmoleküle und den Vergleichen aus der Literatur konnten die Spektren der unbehandelten Ligninoberflächen in den vorherigen Kapiteln bereits gut interpretiert werden. Um nun die Modifikation an Lignin durch die Plasmabehandlung besser nachvollziehen zu können, wurde auch Coniferylalkohol der Plasmabehandlung in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft unterzogen.

5.3.1 XPS an plasmabehandeltem Coniferylalkohol

In Abbildung 5.8 sind die C 1s-Emissionen von unbehandeltem, in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft (80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff) plasmabehandeltem Coniferylalkohol dargestellt.

Coniferylalkohol besteht aus 10 Kohlenstoffatomen sowie drei Sauerstoffatomen und den anhängenden Wasserstoffatomen. Der Sauerstoff bildet zwei Hydroxylgruppen sowie eine Methoxylgruppe. Hieraus ergeben sich 4 Kohlenstoffatome, die jeweils an einen Sauerstoff gebunden sind. Mit ausreichend guter Auflösung sollte man zwischen den Hydroxyl- und Methoxylgruppen unterscheiden können. Mit der verwendeten Analysator – Quellenkombination ist dies jedoch nicht möglich. Aus diesem Grund ist die Darstellung der Peaks C2a und C2b in der Auswertung des unbehandelten Coniferylalkohols in Abbildung 5.8 nur als Andeutung zweier unterschiedlicher Bindungen von Kohlenstoff zu Sauerstoff zu verstehen. Diese beiden Peaks C2a und C2b waren jedoch bei der Auswertung nützlich, da sich aufgrund der beiden unterschiedlichen Verschiebungen der Hydroxylgruppen und Methoxylgruppen um etwa 0,2eV ein entsprechend breiterer Peak C2 für C-O –

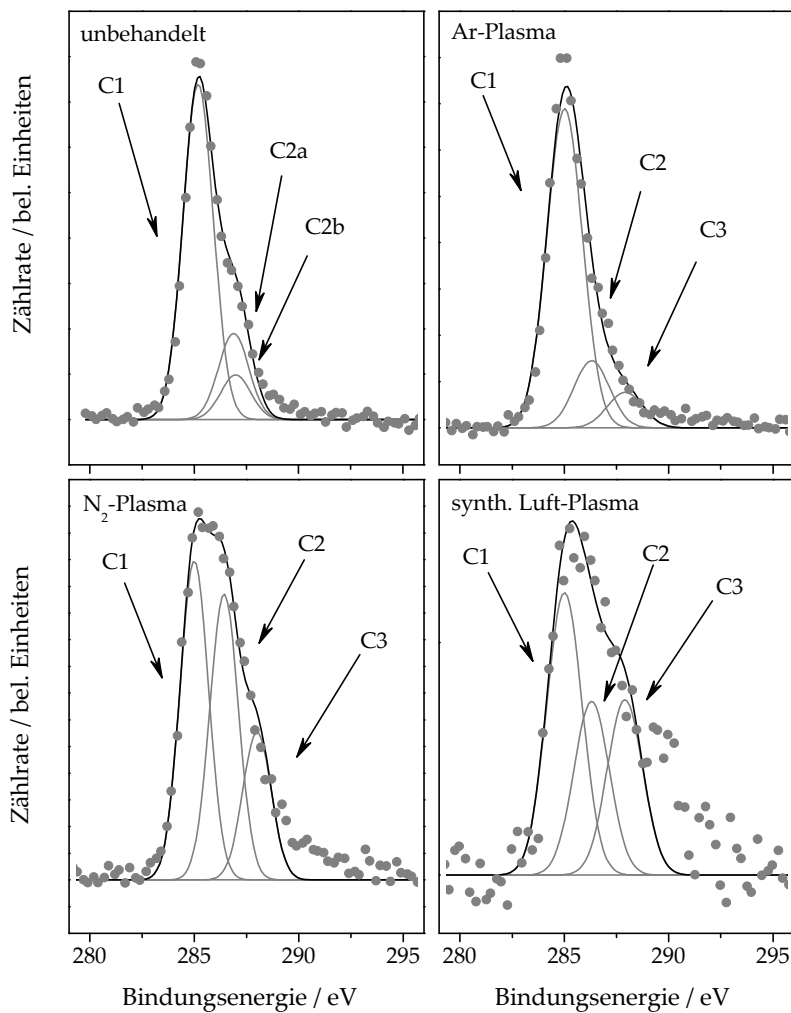


Abbildung 5.8: Vergleich der XPS C 1s-Spektren von unbehandeltem und in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandeltem Coniferylalkohol.

| Behandlung | C1 | C2 | C3 | O/C |
|------------------------|------|------|------|------|
| Unbehandelt | 0,65 | 0,28 | 0,07 | 0,33 |
| Ar-Plasma | 0,76 | 0,16 | 0,08 | 0,21 |
| N ₂ -Plasma | 0,42 | 0,38 | 0,20 | 0,60 |
| synth. Luft-Plasma | 0,45 | 0,27 | 0,28 | NB |

Tabelle 5.2: Auswertung der C 1s Spektren von unbehandeltem und unterschiedlich plasmabehandeltem Coniferylalkohol.

Bindungen ergibt, der eine exaktere Wiedergabe des C 1s-Spektrums des Coniferylalkohols ermöglichte.

Das Verhältnis von C1 zu (C2a + C2b) ergibt sich so zu 0,73 : 0,27. Theoretisch sollte es bei 0,6 : 0,4 liegen, was zeigt, dass der Sauerstoffanteil zu niedrig ist. Der Verlust von Sauerstoff kann zum einen auf Strahlungsschäden durch die Röntgenstrahlung und die zuvor durchgeführten UPS-Messungen zurückzuführen sein, zum anderen jedoch auch auf die Abspaltung einiger Hydroxyl- bzw. Methoxylgruppen während des termischen Verdampfens.

In Abbildung 5.8 sind weiterhin die C 1s-Emissionen der plasmabehandelten Coniferyloberflächen zu sehen. Die Behandlung in einem Argon-Plasma führt, analog zur Argon – Plasmabehandlung von Lignin, zum Verlust von Sauerstoff, der einfach an Kohlenstoff gebunden ist, weshalb der Peak C2 abnimmt. Gleichzeitig entstehen Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff aufgrund des zusätzlich erscheinenden Peaks C3.

Die Plasmabehandlung in Stickstoff führt zur Reaktion von Stickstoff mit dem Coniferylalkohol. Exemplarisch wird in Abbildung 5.21 die N 1s-Emission von in Stickstoff plasmabehandelter Glukose gezeigt. Wieder ist es hier nicht möglich, zwischen Bindungen des Kohlenstoffs an Stickstoff und von Kohlenstoff an Sauerstoff zu unterscheiden, da sich die jeweiligen chemischen Verschiebungen im C 1s-Spektrum überlappen.

Der Vergleich des Peaks C2 der unbehandelten Coniferyloberfläche mit der in Stickstoff plasmabehandelten Oberfläche zeigt ein deutliches Wachstum nach der Plasmabehandlung, welches aufgrund der reinen Stickstoffatmosphäre nur auf die Reaktion der Oberfläche mit Stickstoff zurückzuführen sein kann. Diese Annahme wird zusätzlich durch ein sinkendes O/C-Verhältnis gestützt. Das gleiche gilt für den Peak C3, der dann nicht einfach an Kohlenstoff gebundenem Stickstoff entspricht, sondern Stickstoff oder Sauerstoff, der mindestens zweifach an Kohlenstoff gebunden ist.

Bei der Plasmabehandlung in synthetischer Luft kommt es nicht zur Reaktion von Stickstoff mit dem Coniferylalkohol. Die Änderungen der Peaks C2 und C3 haben deshalb ihren Ursprung in der Reaktion mit dem Sauerstoff der synthetischen Luft. Eine prozentuale Zunahme des Sauerstoffs an der Oberfläche kann im Falle des Coniferylalkohols nicht angegeben werden, da die präparierte Schicht nach 0,5 s Behandlungszeit bereits fast abgetragen ist und bereits die Siliziumunterlage oxidiert wurde. Die C 1s-Emission zeigt jedoch einen deutlichen Zuwachs der Peaks C2 und C3, weshalb wieder, analog zum Lignin, auf eine Sauerstoffanreicherung der Oberfläche geschlossen werden kann. Die Folge dieser intensiven Oxidation der Coniferyloberfläche ist ihr Abtrag und damit die Zerstörung.

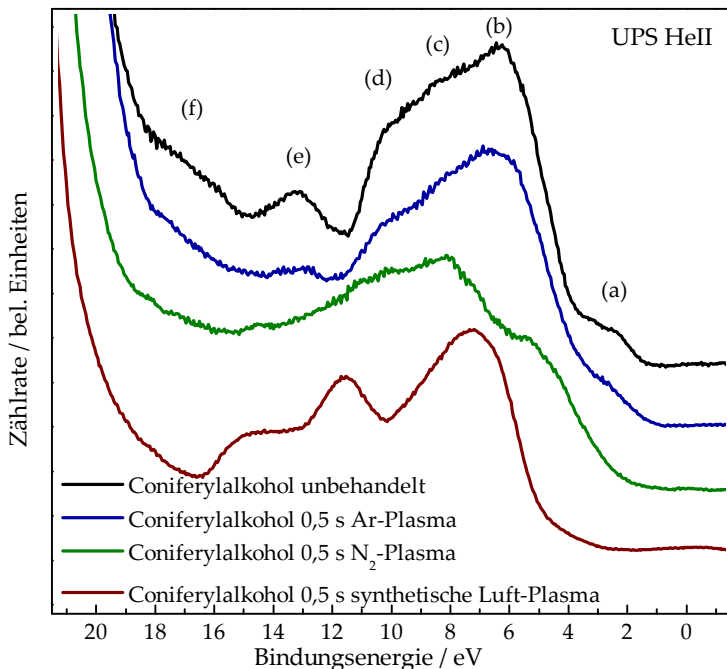


Abbildung 5.9: UPS(HeII)-Spektren von unbehandeltem Coniferylalkohol sowie in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandeltem Coniferylalkohol.

5.3.2 Valenzbandspektroskopie an Coniferylalkohol

In Abbildung 5.9 sind die UPS(HeII)-Spektren von unbehandeltem und in verschiedenen Gasen plasmabehandeltem Coniferylalkohol zu sehen.

Die Beiträge des unbehandelten Coniferylalkohols wurden bereits im Kapitel 5.1 identifiziert. Hierzu wurden weitere Fingerprintspektren präpariert und die Ergebnisse mit unterschiedlichen Polymeren, die gleiche funktionelle Gruppen oder ähnliche chemische Strukturen wie das Lignin aufweisen, verglichen. Die verwendete Literatur wurde in Tabelle 5.5 noch einmal zusammengefasst.

Zum besseren Vergleich mit den plasmabehandelten Oberflächen wird hier noch einmal das Spektrum der unbehandelten Coniferyloberfläche im Vergleich mit den behandelten gezeigt. Die einzelnen Beiträge sind in der Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Die Struktur (a) bei Bindungsenergien kleiner 5 eV kann demnach für die unbehandelten Oberflächen den Emissionen aus Phenylgruppen zugeordnet werden [3, 8, 58]. Sie haben einen entscheidenden Einfluss auf die Plasmabehandlung, da sie aufgrund ihres delokalisierten π -Elektronensystems Elektronenverluste gut ausgleichen können, und damit relativ stabil gegenüber einer Plasmabehandlung

sind [33, 38]. Entstehen jedoch reaktive Spezies während der Plasmabehandlung sind auch Reaktionen mit dem Ring möglich. Dies gilt insbesondere für Ozon, welches in der Entladung entsteht [62], und bevorzugt mit dem Ring des Lignins, bez. der Coniferylalkohols reagiert und ihn aufricht [56], was in den UPS(HeII)-Spektren des unterschiedlich plasmabehandelten Coniferylalkohols durch die Abnahme des Peaks (a) deutlich wird.

Die Strukturen (b), (c) und (d) sind auf die Emissionen aus Orbitalen des Sauerstoffs zurückzuführen, die diejenigen aus den Phenylgruppen in diesem Bereich überlagern. Die ausgeprägte Emission im Bereich (b) des unbehandelten Coniferylalkohols beruht hauptsächlich auf den Hydroxylgruppen, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, wogegen (c) und (d) auf Methoxyl- und Hydroxylgruppen zurückzuführen sind. Peak (e) wiederum ist auf die σ -OH-Bindung der Hydroxylgruppe zurückzuführen [58].

Die Plasmabehandlung in Argon führt zur Zerstörung des Coniferylalkohols, was zunächst durch die Abnahme der Struktur (e) und (b) deutlich wird, welche den Verlust von Hydroxylgruppen signalisiert. Die Struktur im Bereich (a) nimmt ebenfalls ab, was für die Zerstörung der Phenylgruppen spricht. Deutlicher wird die Zerstörung von Phenylgruppen jedoch im Bereich (e). Die deutliche Abnahme spricht für die Abspaltung der OH-Gruppen. Würden jedoch nur die Hydroxylgruppen abgespalten und keine Phenylgruppen zerstört, müsste sich etwa bei 0,5 eV niedriger Bindungsenergie wieder ein Peak ausbilden, der aus den Emissionen der Molekülorbitale des Rings resultiert, der dann nicht mehr von Hydroxylgruppen beeinflusst wird. Dieser Peak ist jedoch nur sehr schwach zu erkennen, weshalb auch von der Zerstörung der Phenylgruppen ausgegangen werden muss. Widersprüchlich ist hier zunächst die geringe Abnahme im Bereich (a). Diese beruht jedoch auf der Bildung von Kohlenstoffdoppelbindungen, deren π -Orbitale auch hier Beiträge zeigen. Die Bildung von Doppelbindungen wird allgemein bei Plasmabehandlungen, Photonenbestrahlung oder Ionenbeschuss beobachtet [18, 33, 38, 78].

Der Bereich (b), (c) und (d) beruht hauptsächlich auf der Emission von Methoxy- und Hydroxylgruppen, die die weiteren Beiträge der Phenylgruppen überlagern. Die Ausprägung von Peak (b) kann als Maß für die Anzahl der Hydroxylgruppen gesehen werden.

Die Plasmabehandlung von Coniferylalkohol in Stickstoff führt zur kompletten Zerstörung des Coniferylalkohols. So werden sowohl die Phenylgruppen als auch die Methoxyl- und Hydroxylgruppen zerstört. Im wesentlichen lässt sich nur sagen, dass der Stickstoff mit dem Coniferylalkohol reagiert, was zuvor auch in Abschnitt 5.3.1 mit XPS gezeigt werden konnte. Stickstoffverbindungen mit Kohlenstoff oder Sauerstoff zeigen typischerweise im Valenzband Beiträge zwischen 5 und 12 eV Bindungsenergie [24, 58, 81], wie auch anhand Abbildung 5.9 nachvollzogen werden kann. Auf die Spektren der reinen Stickstoff-Plasmabehandlung soll hier nicht weiter eingegangen werden, da sie für die Ausgangsproblematik nicht weiter relevant ist.

Die Plasmabehandlung in synthetischer Luft führt ebenfalls zur vollständigen Zerstörung des Coniferylalkohols. Nach 0,5 s im Plasma sind keine Beiträge des Coniferylalkohols mehr im UPS(HeII)-Spektrum in Abbildung 5.9 mehr zu erkennen, was wieder für die Reaktion von Ozon mit dem Coniferylalkohol spricht. Die beiden ersten großen Peaks bei 6 und 11 eV Bindungsenergie deuten auf Emissionen aus dem Siliziumsubstrat. So zeigt SiO_2 in UPS im Bereich von 6 bis 8 eV

| Plasma | Peaks | | | | | |
|----------------|--|---|--------------------|--------------------|--|------|
| | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
| keins | π Ring | Hyd; Met | Met | Met | Hyd σ Ring | C 2s |
| Ar | π Ring π C=C ⁽⁺⁾ | Hyd ⁽⁻⁾ ; Met ⁽⁻⁾ | Met ⁽⁻⁾ | Met ⁽⁻⁾ | Hyd ⁽⁻⁾ σ Ring ⁽⁻⁾ | C 2s |
| N ₂ | | C 2P; N 2p; O 2p | | | C 2s; N 2s | |
| SL | | Fast nurnoch Beiträge vom Substrat (SiO ₂). | | | | |

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der einzelnen Beiträge der Coniferyl – Valenzbandspektren (Hyd: Hydroxy-Gruppen, Met: Methoxyl-Gruppen) Zunahmen, bzw. Abnahmen sind durch (+) und (-) gekennzeichnet

Beiträge aus O 2p-Orbitalen und bei 11 eV die Emission aus Orbitalen der SiO-Bindung, die hier ebenfalls deutlich ausgeprägt sind. Die Schulter bei 15 eV Bindungsenergie ist wahrscheinlich auf die Kohlenstoffrückstände des Coniferylalkohols zurückzuführen, die jetzt nur noch eine lückenhafte Schicht auf dem Substrat bilden.

In Abbildung 5.10 sind die UPS (HeI)-Spektren von unbehandeltem und unterschiedlich plasmabehandeltem Coniferylalkohol zu sehen. Im Vergleich zu dem UPS(HeII)-Spektren werden hier die Vorteile der Spektroskopie mit HeII-Photonen deutlich. Aufgrund des deutlich größeren Untergrunds der UPS(HeI)-Spektren, der durch gestreute Elektronen entsteht, sind die Änderungen, die durch die Plasmabehandlung hervorgerufen werden, deutlich schlechter sichtbar, insbesondere bei höheren Bindungsenergien.

So ließe sich die Argumentation für die in Argon plasmabehandelte Coniferylalkohol-Oberfläche ohne die HeII-Spektren nicht nachvollziehen, da die Änderungen im HeI-Spektrum zu gering sind.

Die Behandlung im Stickstoffplasma zeigt aufgrund der Einbindung von Stickstoff in die Oberfläche und der daraus resultierenden Bildung neuer Bänder ebenfalls deutliche Änderungen im UPS(HeI)-Spektrum.

Das UPS(HeI)-Spektrum des Coniferylalkohols, der in synthetischer Luft plasmabehandelt wurde, welches in Abbildung 5.10 ganz unten zu sehen ist, zeigt, wie im Falle des UPS(HeII)-Spektrums die für SiO₂ charakteristische Emission zwischen 6 und 8 eV. Im Falle des HeI-Spektrums sind aufgrund des Untergrunds fast keine Beiträge des Kohlenstoffs zu erkennen. Unter der Berücksichtigung der Ergebnisse der C 1s-Emission der in synthetischer Luft plasmabehandelten Oberfläche aus Abbildung 5.8 ließe sich das UPS(HeI)-Spektrum nur schwer interpretieren, da man aufgrund der geringeren Informationstiefe von UPS im Vergleich zu XPS auch im UPS-Spektrum deutlich Beiträge des Kohlenstoffs erwarten würde, wenn diese in XPS sichtbar sind.

In Abbildung 5.11 sind die MIES-Spektren von Coniferylalkohol abgebildet. Wieder sind die Spektren von unbehandeltem und von in Argon, Stickstoff und syntetischer Luft plasmabehandeltem Coniferylalkohol zu sehen. Aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit der Spektroskopie mit metastabilem Helium haben die Phenylgruppen des Coniferylalkohols in den MIES-Spektren keine Beiträge.

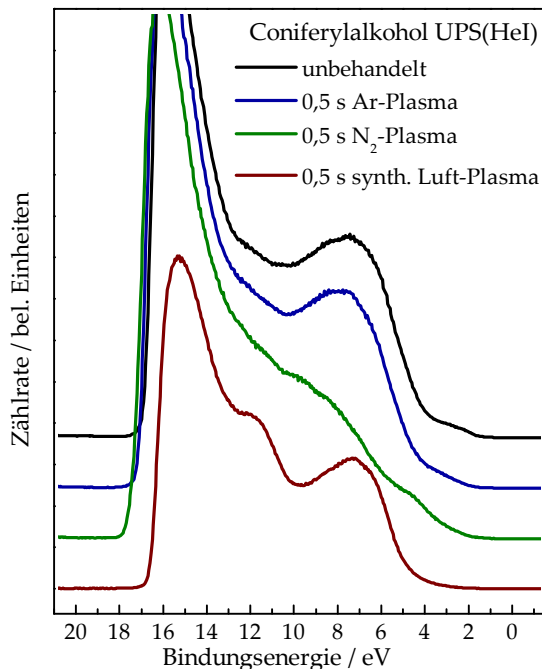


Abbildung 5.10: UPS(HeI)-Spektren von unbehandeltem Coniferylalkohol sowie in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandeltem Coniferylalkohol.

Die Coniferylalkoholoberfläche, die dem Argonplasma ausgesetzt wurde, zeigt übereinstimmend mit den UPS-Ergebnissen eine Abnahme im Bereich (b), der von den Hydroxylgruppen gebildet wird sowie im Bereich (d) der Methoxylgruppen. Im Bereich (a) ist eine leichte Zunahme im Vergleich zur unbehandelten Probe erkennbar, die sich wiederum mit der Bildung von Kohlenstoffdoppelbindungen erklären lässt.

Die Plasmabehandlung von Coniferylalkohol in Stickstoff führt zur Ausbildung eines neuen Peaks zwischen den Bereichen (b) und (c) bei 8 eV. Aufgrund der Art der Behandlung kann er nur auf den eingebundenen Stickstoff zurückzuführen sein.

Im Spektrum des in synthetischer Luft plasmabehandelten Coniferylalkohol ist wie zuvor bei den UPS-Spektren wieder gut die Emission aus den O 2p-Atomorbitalen bei ca. 6 eV zu sehen. Weitere Beiträge sind aufgrund des Untergrunds des MIES-Spektrums nicht zu erkennen.

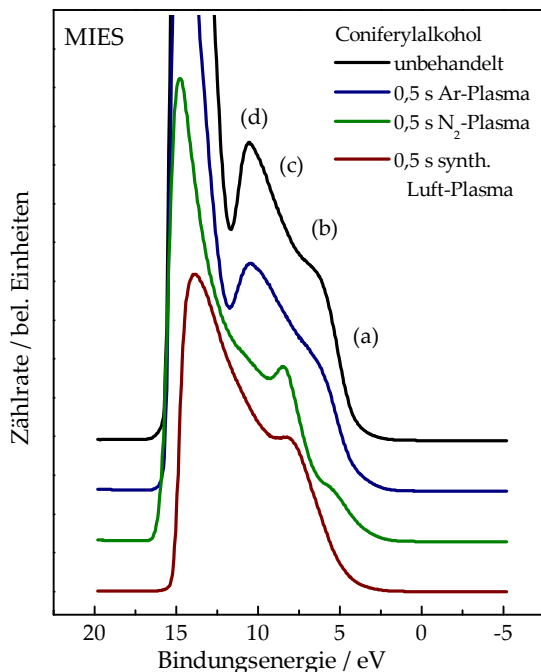


Abbildung 5.11: MIES-Spektren von unbehandeltem Coniferylalkohol sowie in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandeltem Coniferylalkohol.

5.3.3 Unbehandeltes und plasmabehandeltes Lignin

Lignin wurde wie in Abschnitt 4.1 mit Hilfe von DMSO auf zuvor gereinigten Goldsubstraten präpariert. In Abbildung 5.12 sind die XPS C 1s-Emissionen von unbehandeltem Lignin und in synthetischer Luft plasmabehandeltem Lignin abgebildet. In diesem Fall wird zunächst nur die Dauer der Plasmabehandlung variiert. Die aufgeschleuderte Ligninschicht ist dick genug, um längere Plasmabehandlungen durchzuführen, ohne den Film komplett zu entfernen.

Plasmabehandlung in synthetischer Luft

Oben in Abbildung 5.12 ist das C 1s-Spektrum des unbehandelten Lignins zu sehen. Es weist ein für Lignin typisches Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff von 0,26 auf und damit eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der hoch aufgelösten Messungen, die am IFAM in Bremen durchgeführt wurden. Der Peak C1 bei 285 eV hat wie beim Coniferylalkohol seinen Ursprung in Kohlenstoffatomen, die keine Bindung zum Sauerstoff haben. Im Falle des Lignins gehören dazu einfache und doppelte Kohlenstoffbindungen sowie Kohlenstoff-Wasserstoff-

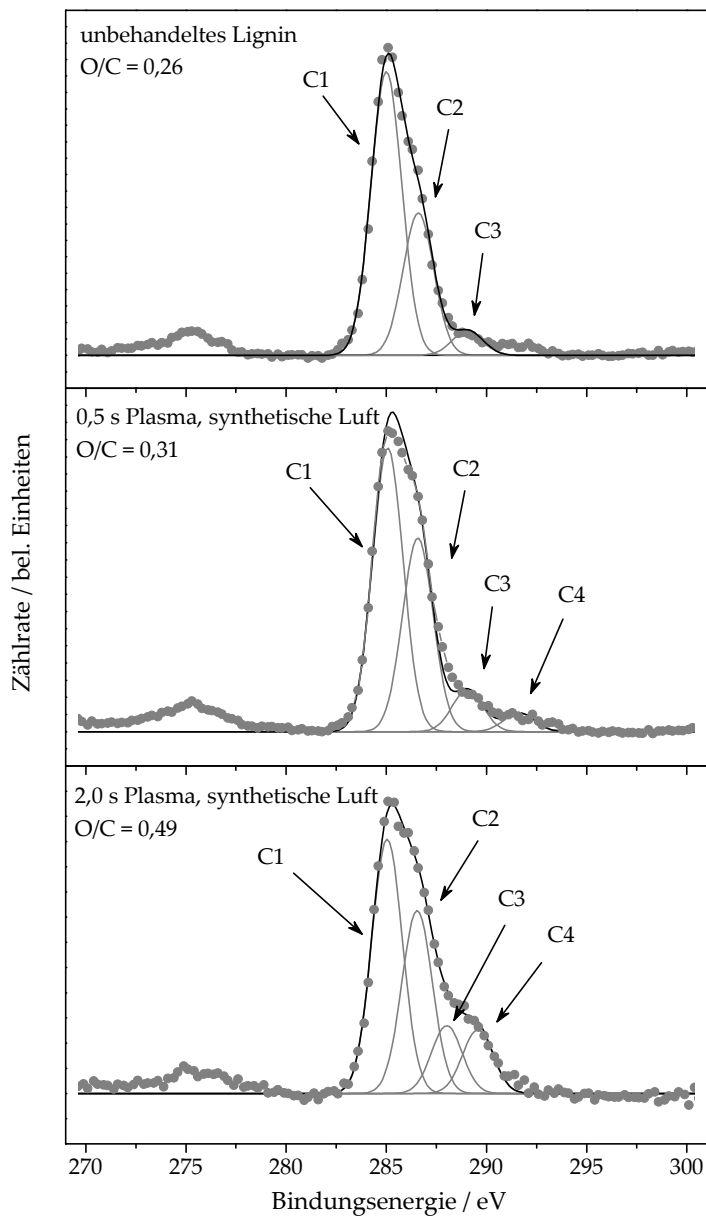


Abbildung 5.12: XPS C 1s-Emission von unbehandeltem und 0,5, bzw. 2 Sekunden in synthetischer Luft plasmabehandeltem Lignin.

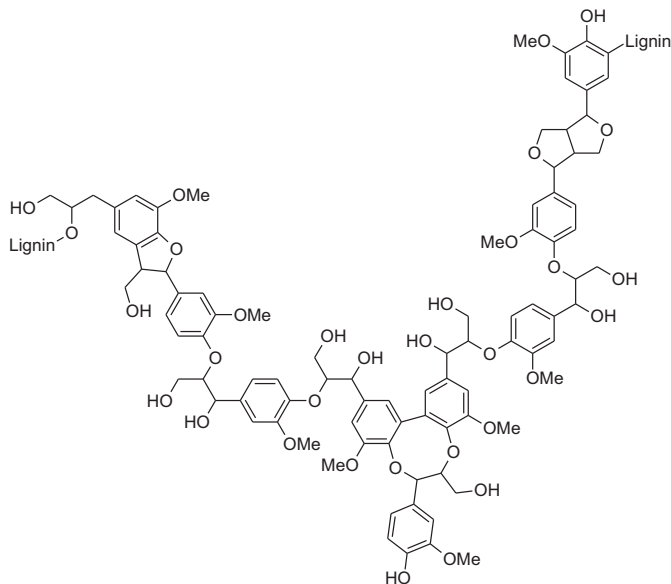


Abbildung 5.13: Eine mögliche Strukturformel von Lignin.

bindungen. Der Peak C2 steht für Kohlenstoff, der an ein Sauerstoffatom gebunden ist, dies können Methoxyl- oder Ether- oder Hydroxylgruppen sein. C3 steht für Kohlenstoff, der doppelt an ein Sauerstoffatom bzw. einfach an zwei Sauerstoffatome gebunden ist. Dieser doppelt gebundene Sauerstoff würde nach Abbildung 5.13, welche eine mögliche Strukturformel von Lignin zeigt, nicht auftreten. Die Beiträge rechts von C3 bei höherer Bindungsenergie könnten auf die Emissionen aufgrund von Shake-up-Übergängen von $\pi \rightarrow \pi^*$ zurückzuführen sein. Für eine weitergehende Auswertung dieser Beiträge ist die Intensität jedoch zu schwach. Insbesondere müsste zwischen Shake-up-Übergängen der Phenylgruppen und der Kohlenstoffdoppelbindungen unterschieden werden können, um ein weitergehendes Verständnis der Messungen zu ermöglichen. Dies ist jedoch mit dem verwendeten Spektrometer aufgrund zu geringer Auflösung nicht möglich.

In der Mitte von Abbildung 5.12 ist das XPS C 1s-Spektrum einer Ligninoberfläche zu sehen, die 0,5 s einem Plasma in synthetischer Luft ausgesetzt war. Diese Behandlung bewirkt einen Anstieg des Verhältnisses vom Sauerstoff zum Kohlenstoff (O/C) von 0,26 auf 0,31. Übereinstimmend mit diesem Anstieg des gesamten O/C-Verhältnisses steigen auch die Anteile der Peaks C2 und C3 an der Gesamtfläche der C 1s-Emission, wodurch eine zunehmende Bindung von Kohlenstoff- an Sauerstoffatomen angezeigt wird.

Infolge der Plasmabehandlung in synthetischer Luft entsteht bei 290 eV ein neuer Peak C4. Beiträge in diesem Bereich lassen auf Kohlenstoff schließen, der

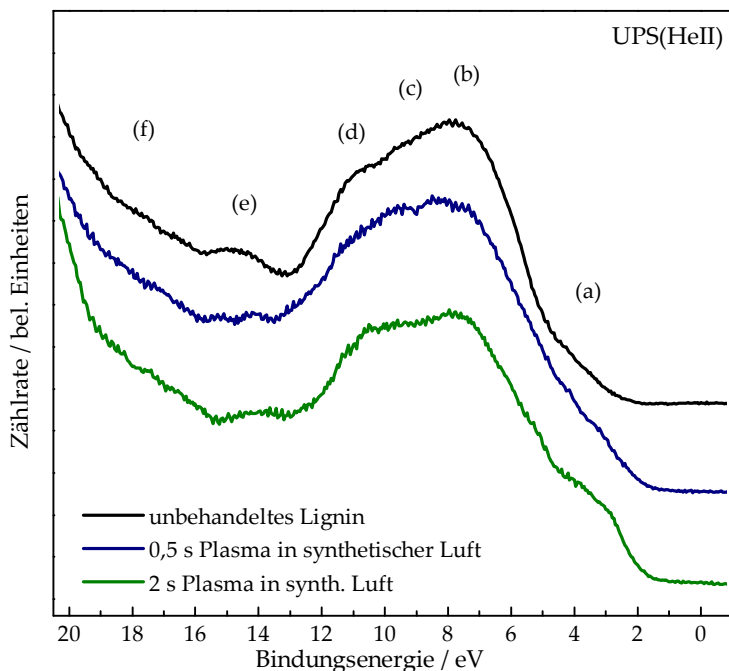


Abbildung 5.14: UPS(HeII)-Emission von unbehandeltem und 0,5, bzw. 2 Sekunden in synthetischer Luft plasmabehandeltem Lignin.

an zwei Sauerstoffatome gebunden ist, von denen eines doppelt an den Kohlenstoff gebunden sein muss.

Das untere Spektrum in Abbildung 5.12 zeigt die gleiche Ligninoberfläche wie in den oberen Spektren, die jedoch weitere 1,5 s in synthetischer Luft plasmabehandelt wurde. Die gesamte Behandlungszeit von insgesamt 2 s führt zu einem O/C-Verhältnis von 0,49. Folglich steigen auch die Beiträge der Peaks C2, C3 und C4. Bemerkenswert ist hier der deutliche Anstieg des Peaks C4, der Kohlenstoffatome symbolisiert, die an zwei Sauerstoffatome gebunden sind, von denen eins eine Carbonylbindung aufweisen muss. Hiermit wird wieder die schon weiter oben beschriebene Bildung von Doppelbindungen des Kohlen- und Sauerstoffs durch eine Plasmabehandlung bestätigt [17, 18, 70, 71].

In Abbildung 5.14 ist das UPS(HeII)-Spektrum von unbehandeltem Lignin sowie die Spektren von 0,5 und 2 s in synthetischer Luft plasmabehandeltem Lignin abgebildet. Das Valenzband von unbehandeltem Lignin konnte mit Hilfe der in Abschnitt 5.1 dargestellten „Fingerprintspektren“ und dem Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur interpretiert werden. Die Beiträge um Bereich (a) gehören demnach zu den Emissionen aus den Phenylgruppen des Lignins. Möglich wären in diesem Bereich auch Beiträge aus Kohlenstoffdoppelbindungen, welche jedoch

im unbehandelten Lignin nicht zu erwarten sind.

Der Bereich (b) bis (d) beruht, wie im Falle des Coniferylalkohols, fast ausschließlich auf der Emission aus Atomorbitalen des Sauerstoffs, also den Methoxyl-, Ether- und Hydroxylgruppen, die die Emissionen der Phenylgruppen in diesem Bereich überlagern.

Der Vergleich zwischen Zimtalkohol und Coniferylalkohol ließ darauf schließen, dass der Bereich (b) des Coniferylalkohols und damit auch des Lignins hauptsächlich auf der Emission aus Hydroxylgruppen beruht. Die Beiträge in den Bereichen (c) und (d) bestehen aus einer Mischung aus Hydroxyl- und Methoxylgruppen. Peak (e) wiederum ist ein Indikator für die Anwesenheit von Hydroxylgruppen.

Peak (f) ist in den UPS(HeII)-Spektren des Lignins nur wenig ausgeprägt, da er auf der Emission aus 2s-Atomorbitalen des Kohlenstoffs beruht.

Die Plasmabehandlung von Lignin in synthetischer Luft führt nach den Ergebnissen aus den XPS-Messungen zur Reaktion von Sauerstoff mit dem Lignin. Die UPS(HeII)-Messungen an Coniferylalkohol haben bereits gezeigt, dass dieser nahezu vollständig durch die Plasmabehandlung von der Oberfläche entfernt wird. Abbildung 5.14 zeigt das Spektrum von Lignin, dessen Oberfläche 0,5 bzw. 2 s einem Plasma in synthetischer Luft ausgesetzt wurde. Nach 0,5 s Behandlungszeit ergeben sich leichte Änderungen an der Struktur des Spektrums. Vergleicht man den Bereich (b) bis (d) der 0,5 s plasmabehandelten Oberfläche mit der unbehandelten, kann man unter der Berücksichtigung der Ergebnisse der XPS-Messungen darauf schließen, dass die Methoxyl- und Ethergruppen im Vergleich zu den Hydroxylgruppen zugenommen haben müssen, da der Bereich (b) gegenüber (c) und (d) nicht mehr wesentlich größer erscheint, wonach die Plasmabehandlung in synthetischer Luft das Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Methoxyl und Ethergruppen verringert. Der weniger ausgeprägte Bereich (e) deutet ebenfalls auf den Verlust von Hydroxylgruppen hin, womit die Zunahme des O/C-Verhältnisses durch die Produktion von Methoxyl oder Ethergruppen begründet wäre. Die Beiträge der Phenylgruppen im Bereich (a) nehmen zu bzw. sind wieder durch die Bildung von Doppelbindungen begründet.

Nach 2 s Plasmabehandlung in synthetischer Luft sind im Bereich (b) und (e) wieder deutlichere Beiträge von Hydroxylgruppen zu sehen, wodurch die Annahme bestätigt wird, dass während der Plasmabehandlung in synthetischer Luft sowohl Hydroxylgruppen erzeugt als auch vernichtet werden. Die Phenylgruppen im Bereich (a) werden auf den ersten Blick anscheinend nicht wie beim Coniferylalkohol abgebaut, sondern treten besonders hervor. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass im Falle des Coniferylalkohols bereits der gesamte Film abgetragen wurde und das Substrat sichtbar war, was bei dem hier vorliegenden deutlich dickeren Ligninfilm nicht der Fall ist, so dass noch Phenylgruppen an der Oberfläche vorhanden sind. Die Plasmabehandlung führt demnach ebenfalls zum Abtragen des Ligninfilms. Dieser Prozess muss also auf die bevorzugte Wechselwirkung der Ionen und Elektronen des Plasmas mit Bindungen, an denen Sauerstoff beteiligt ist, zurückzuführen sein. Die bevorzugte Wechselwirkung der Plasmateilchen mit Ether- oder Methoxylgruppen konnte bereits für unterschiedliche Kunststoffe festgestellt werden [38, 70]. Weiterhin verhindere die Anwesenheit von Phenylgruppen die Wechselwirkung mit den Ether-, Methoxyl- und Hydroxylgruppen. Ihr ausgedehntes π -Elektronensystem, welches aufgrund der Beweglichkeit der Elektronen innerhalb des Rings wenig anfällig gegenüber eines Elektronenverlusts sei, der durch Plasmawechselwirkung verursacht wurde. Der Verlust könne schnell wieder

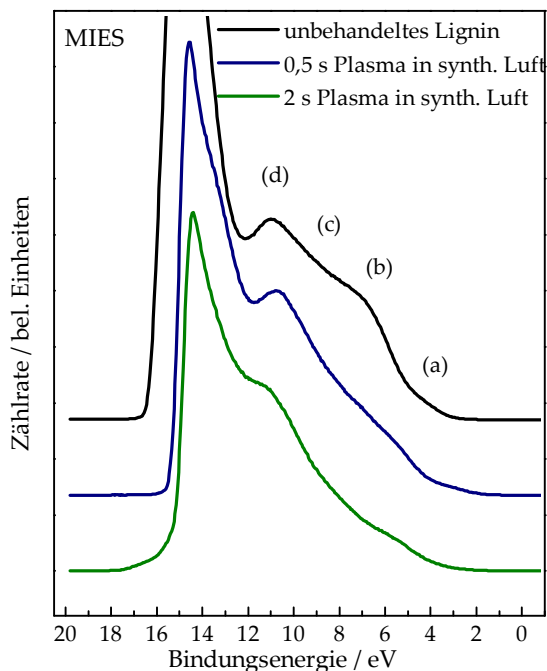


Abbildung 5.15: MIES-Emission von unbehandeltem und 0,5 bzw. 2 Sekunden in synthetischer Luft plasmabehandeltem Lignin.

aus dem Molekülgerüst aufgefüllt werden. Demnach müsste der Molekülabbau des Lignins bzw. des Coniferylalkohols durch Abspaltung von Molekülfragmenten an Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen verlaufen [38].

In Abbildung 5.15 sind die MIES-Spektren von unbehandeltem Lignin, 0,5 und 2 s in synthetischer Luft plasmabehandeltem Lignin zu sehen. Im oberen Spektrum, dem des unbehandelten Lignins, sollten im Bereich (a) wieder die Emissionen aus den Phenylgruppen zu sehen sein. Sie sind, wie schon im Fall des Coniferylalkohols, wenig ausgeprägt, da die Ligninoberfläche nicht durchgängig mit Phenylgruppen terminiert ist, weshalb sie nur selten mit den Metastabilen wechselwirken. Die Schulter im Bereich (b) ist wie bei den UPS-Spektren im Wesentlichen auf die Anwesenheit von Hydroxylgruppen zurückzuführen, der Bereich (c) und (d) wird hauptsächlich von Ether- und Methoxygruppen gebildet.

Die Plasmabehandlung in synthetischer Luft führt wie beim Coniferylalkohol zum Verlust von Hydroxylgruppen an der Oberfläche, was durch die Abnahme der Schulter (b) zu erkennen ist. Gleichzeitig steigt jedoch das O/C-Verhältnis, was mit Hilfe von XPS gezeigt werden konnte. Demnach muss die Anzahl an Methoxyl- oder Ethergruppen durch die Plasmabehandlung zunehmen, wie bereits im vorigen Abschnitt für die UPS-Messungen gezeigt wurde.

Die Plasmabehandlung für weitere 1,5 s in synthetischer Luft führt zur weiteren Abschwächung der Struktur (a) und scheinbar der Struktur (d). Eine quantitative Flächenauswertung der Bereiche (a) bis (d) ist aufgrund der unterschiedlichen Sekundärelektronenanteile der beiden Spektren und der um ca. 1 eV gestiegenen Austrittsarbeit schlecht möglich. Aus diesem Grund wäre ein Differenzspektrum auch wenig aussagekräftig.

Berücksichtigt man jedoch die Ergebnisse aus den XPS- und UPS-Spektren, mit deren Hilfe ein Ansteigen des O/C-Verhältnisses mit einhergehendem Ansteigen der Methoxyl- und Ethergruppen und ein leichter Verlust von Hydroxylgruppen gezeigt werden konnte, lässt sich eben dieses geänderte Verhältnis von Hydroxyl zu Methoxyl und Ethergruppen im MIES-Spektrum des plasmabehandelten Lignins an den unterschiedlichen Beiträgen im Bereich (d) und (b) erkennen. Bemerkenswert ist der anscheinend vollständige Verlust von Phenylgruppen an der Oberfläche, die in den UPS-Spektren, die eine größere Tiefeninformation aufweisen, noch sichtbar waren. Hieraus kann wieder geschlossen werden, dass die Oberfläche nicht mit Phenylgruppen terminiert ist.

Plasmabehandlung in Argon

In Abbildung 5.16 sind die XPS C 1s-Spektren von einer unbehandelten und unterschiedlich lang in einem Argon-Plasma behandelter Ligninoberfläche zu sehen.

Das O/C-Verhältnis der unbehandelten Oberfläche ergibt sich zu 0,29. Die Peaks C1 bis C4 entsprechen den jeweiligen Abständen der oben schon beschriebenen Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen.

Die Behandlung von 0,5 s in einem Argon-Plasma führt zum leichten Absinken des O/C-Verhältnisses auf 0,28, welches in der Abnahme der Hydroxyl- Methoxylgruppen begründet ist, die durch die Abnahme des Peaks C2 angezeigt wird. Gleichzeitig entsteht durch die Plasmabehandlung ein neuer Peak C4, der auf Carboxylgruppen zurückzuführen ist, womit wieder die für eine Plasmabehandlung typische Bildung von Doppelbindungen gezeigt wird.

Weitere 4,5 s im Argonplasma reduzieren das O/C-Verhältnis auf 0,21. Folglich nehmen die Anteile der CO-Verbindungen C2 bis C4 weiter ab.

Die UPS(He2)-Emissionen von in Argon plasmabehandeltem Lignin sind in Abbildung 5.17 zu sehen. Das oberste Spektrum ist wieder zum besseren Vergleich das der unbehandelten Probe. Die Plasmabehandlung in Argon für 0,5 s führt im Wesentlichen, aufgrund der leichten Abnahme der Struktur (b), zur Abspaltung von Hydroxylgruppen.

Deutlicher wird die Modifikation erst nach 5 s Behandlungszeit, nach der auch das O/C-Verhältnis deutlich gesunken ist. Das zugehörige UPS(HeII)-Spektrum ist unten in Abbildung 5.17 zu sehen. Hier kommt es zum vollständigen Verschwinden des Peak (e), wonach die Oberfläche frei von Hydroxy-, Methoxyl- und Ethergruppen sein muss.

Die Plasmabehandlung in Argon führt wie das Sputtern mit Argonionen zum Verlust von Hydroxylgruppen, was durch das Verschwinden der Schulter (b) angezeigt wird. Dieser Verlust von Hydroxylgruppen ist wieder konsistent mit den XPS-Ergebnissen der in Argon plasmabehandelten Ligninproben. Der Effekt ist im MIES-Spektrum in Abbildung 5.18 bereits nach der kurzen Behandlungszeit von 0,5 s aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit der Methode deutlich zu sehen. Hier hat bereits nach 0,5 s Behandlungszeit die Struktur (b) deutlich abgenom-

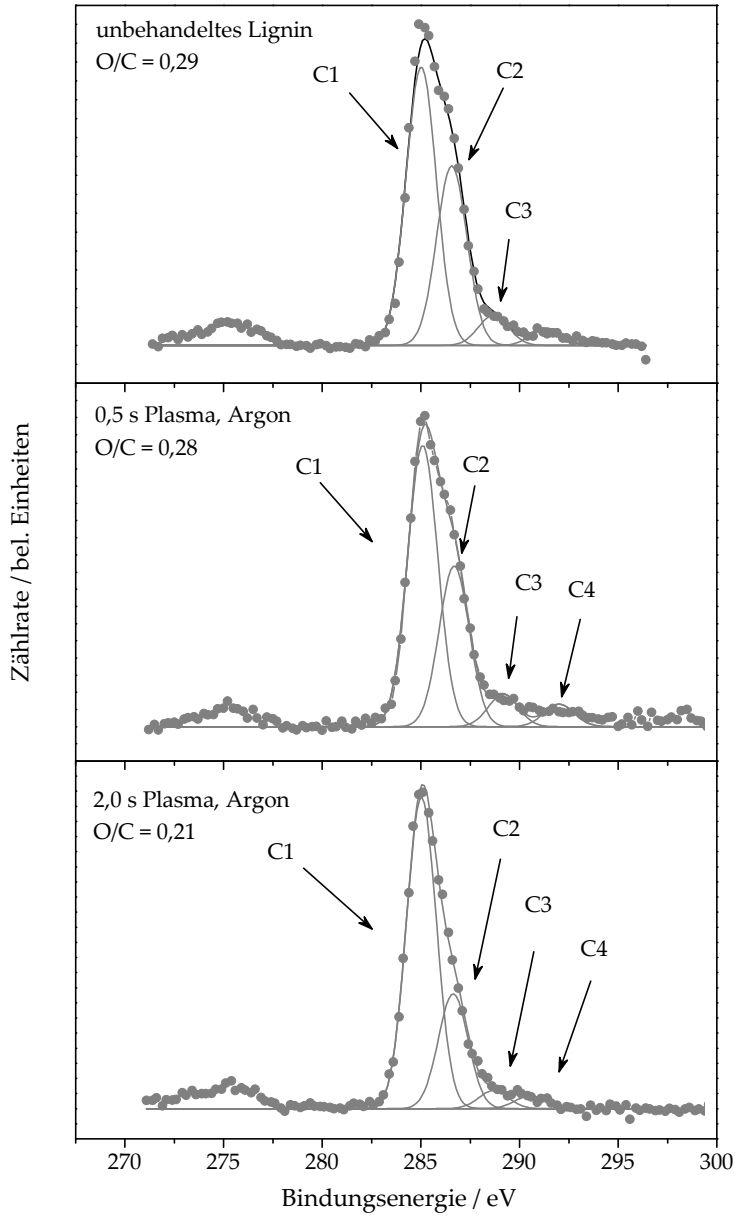


Abbildung 5.16: XPS C 1s-Emission von unbehandeltem und 0,5 bzw. 5 Sekunden in Argon plasmabehandeltem Lignin.

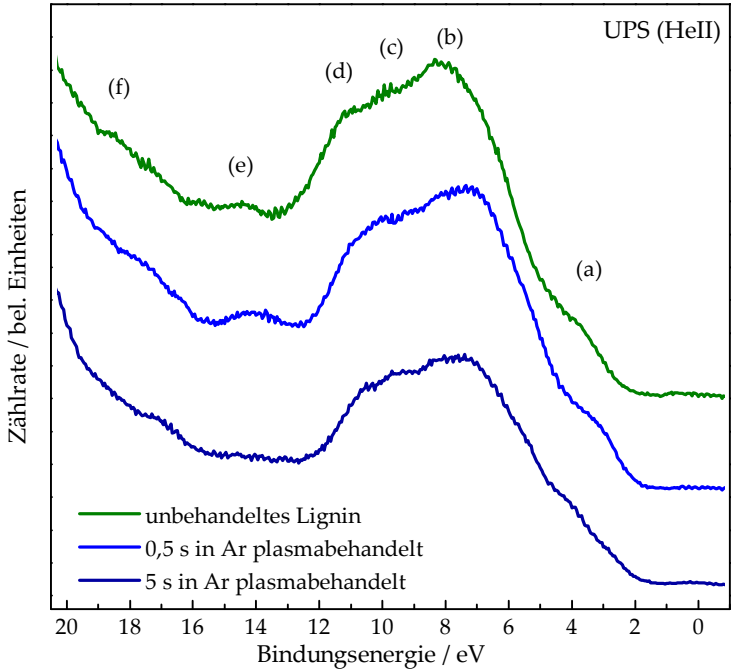


Abbildung 5.17: UPS(HeII)-Emission von unbehandeltem und 0,5 bzw. 5 Sekunden in Argon plasmabehandeltem Lignin.

| Plasma | Peaks | | | | | |
|----------------|--|--|--------------------|--------------------|--|------|
| | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
| keins | π Ring | Hyd; Met | Met | Met | Hyd σ Ring | C 2s |
| Ar | π Ring π C=C ⁽⁺⁾ | Hyd ⁽⁻⁾ ; Met ⁽⁻⁾ | Met ⁽⁻⁾ | Met ⁽⁻⁾ | Hyd ⁽⁻⁾ σ Ring ⁽⁻⁾ | C 2s |
| N ₂ | | C 2p; N 2p; O 2p | | | C 2s; N 2s | |
| SL | π Ring π C=C ⁽⁺⁾ | Hyd ⁽⁺⁾ ; Met ⁽⁺⁾ | Met | Met | Hyd; σ Ring | C 2s |

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der einzelnen Beiträge der Lignin – Valenzbandspektren (Hyd: Hydroxy-Gruppen, Met: Methoxyl-Gruppen). Zunahmen, bzw. Abnahmen sind durch (+) und (-) gekennzeichnet.

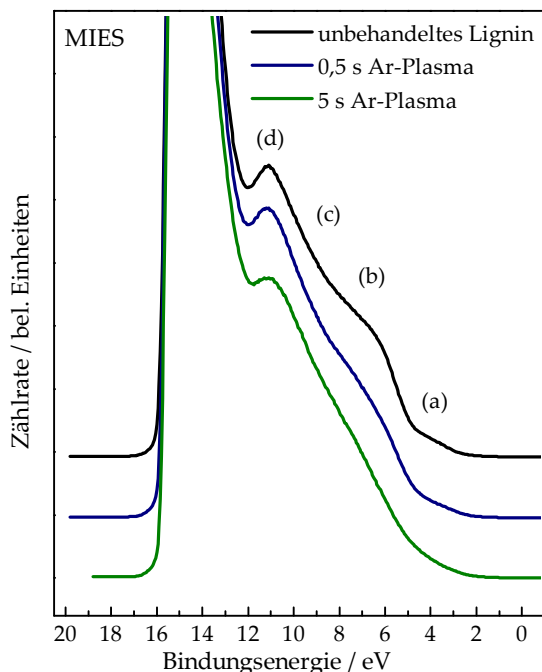


Abbildung 5.18: MIES Emission von unbehandeltem und 0,5, bzw. 5 Sekunden in Argon plasmabehandeltem Lignin.

men. Nach 5 s Behandlungszeit ist sie vollständig verschwunden, was wieder für die Abspaltung von Hydroxylgruppen spricht. Die einzelnen Beträge zu den Spektren sind in Tabelle 5.4 noch einmal zusammengefasst.

5.4 Unbehandelte und plasmabehandelte Glukose

Für alle Messungen an Glukose wurde D-(+)-Glukose von Sigma-Aldrich (99,5 % GC) verwendet. In kristalliner Form liegt Glukose entweder in der Ringform α -D-Glukose oder als β -D-Glukose vor. Beim Auflösen in Wasser stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der offenkettigen Aldehydform, der α und der β -form ein (siehe Abbildung 5.19). Der Anteil der Aldehydform ist jedoch nur gering [75].

5.4.1 XPS an behandelter und unbehandelter Glukose

In Abbildung 5.20 sind die C1s-Spektren von Glukose und drei unterschiedlich Plasma behandelten Glukoseoberflächen zu sehen. Für die Plasmabehandlung wurden Argon, Stickstoff und synthetische Luft (80 % N₂ und 20 % O₂) benutzt.

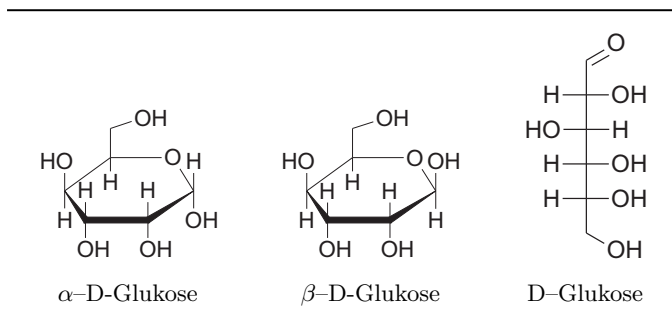


Abbildung 5.19: Strukturformeln der verschiedenen Glukoseformen

Die Verwendung von synthetischer Luft bietet den Vorteil einer wasserfreien Plasmapehandlung, die mit Umgebungsluft nicht möglich ist.

Die C 1s-Emission der unbehandelten Glukose weist einen Anteil von 3,6 % aliphatischen Bindungen (C1) auf. Diese können zum einen auf Verunreinigungen zurückzuführen sein oder auf thermische Zersetzung während des Verdampfens. Das Flächenverhältnis der Peaks C1, C2 und C3 ergibt sich zu 0,04 : 0,16 : 0,80 und gibt das erwartete (theoretische) Verhältnis von C-O und O-C-O Bindungen von 0,17 wieder.

Eine Plasmapehandlung in den verschiedenen Gasen führt zu einer Änderung des Verhältnisses von Sauerstoff zu Kohlenstoff.

Die Plasmapehandlung in Argon führt zu einem Verlust von Sauerstoff an der Oberfläche. So sinkt das O/C-Verhältnis von 0,90 während der Plasmapehandlung auf 0,70. Nach Gröning et al. ist dieser Verlust an Sauerstoff auf die Wechselwirkung von Ionen mit der Oberfläche zurückzuführen. Hierbei würden polare Gruppen bevorzugt, d.h. die C-O Bindungen würden gegenüber den C=O Bindungen bevorzugt von den Edelgasionen aufgebrochen [38].

Einhergehend mit dem Verlust des Sauerstoffs der Estergruppen bilden sich C-C, C-H oder C=C Bindungen, woraus das Wachstum des Peaks C1 im C 1s-Spektrum der in Argon plasmapbehandelten Probe resultiert. Der Flächeninhalt der Peaks C2 und C3 verringert sich nach der Plasmapehandlung in Argon, was mit den Ergebnissen aus [38] übereinstimmt.

Die Plasmapehandlung in Stickstoff führt übereinstimmend mit [18] zum Einbau von Stickstoff in die Oberfläche, was in Abbildung 5.21 zu erkennen ist. Sie zeigt den N 1s-Bereich von unbehandelter und in Stickstoff plasmapbehandelter Glukose. Aufgrund der geringen eingebauten Menge an Stickstoff wurde an der Auswertung für das C 1s-Spektrum der in Stickstoff plasmapbehandelten Glukose in Abbildung 5.20 nichts geändert. Mit der zur Verfügung stehenden XPS-Quelle und dem Spektrometer ließe sich ohnehin nicht zwischen den chemischen Verschiebungen des Stickstoffs und des Sauerstoffs im C 1s-Spektrum unterscheiden, da sie sich weitestgehend überlappen.

Ansonsten führt die Plasmapehandlung in Stickstoff zu ähnlichen Effekten wie die in nicht reaktiven Gasen. So sinkt ebenfalls das O/C-Verhältnis von 0,89 auf 0,74 und es kommt zur Bildung von aliphatischen Kohlenstoffbindungen oder auch

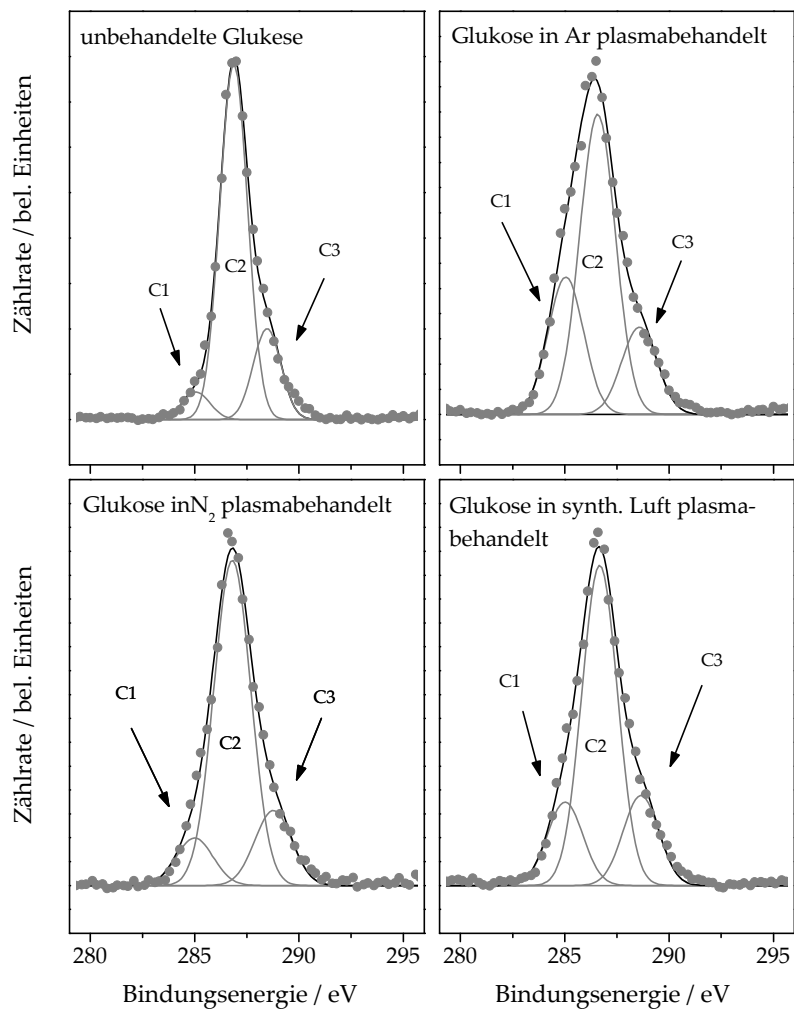


Abbildung 5.20: XPS C 1s-Spektren von unbehandelter, in Ar, in N₂ und in synthetischer Luft plasmabehandelter Glukose.

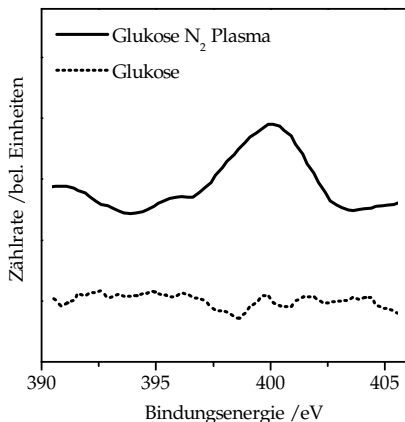


Abbildung 5.21: XPS N 1s-Spektrum von in Stickstoff plasmabehandelter Glukose.

Doppelbindungen, weshalb ebenfalls der Peak C1 wächst. Im Valenzband ergeben sich deutlichere Änderungen da Stickstoff eingebaut wird, wie weiter unten gezeigt wird.

Die Plasmabehandlung in synthetischer Luft führt nicht zum Einbau von Stickstoff in die Oberfläche. Desweiteren wird die Glukoseoberfläche im sauerstoffhaltigen Plasma, wie bei den anderen Behandlungen, reduziert. So sinkt das O/C-Verhältnis von 0,87 auf 0,70. Wieder entstehen während der Plasmabehandlung aliphatische Kohlenstoffbindungen und Doppelbindungen, was durch das anwachsen des Peaks C1 gezeigt wird. Die C-O Bindungen werden übereinstimmend mit [17, 18] bevorzugt aufgebrochen, da der Anteil des Peaks C2 von der Gesamtfläche der C 1s-Emission von 0,78 auf 0,64 sinkt und der Anteil von C3 mit 0,17 für die unbehandelte Oberfläche und 0,16 für die behandelte Oberfläche annähernd konstant bleibt. Die Bildung von C-C, C-H oder C=C Bindungen vollzieht sich also durch den Verlust von C-O Bindungen.

5.4.2 Elektronische Struktur der Glukose

In Abbildung 5.22 sind die UPS(HeII)-Emissionen von Glukose und in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandelter Glukose zu sehen.

Durch den Vergleich des Valenzbandes von Glukose mit denen von unterschiedlichen Polymeren, die Ether- oder Hydroxylbindungen besitzen, lässt sich das Valenzband weitestgehend interpretieren. In Tabelle 5.5 sind die im Falle der Glukose berücksichtigten Polymere, Oligomere oder Modellschubstanzen mit den zugehörigen Literaturangaben aufgelistet.

Mit der verwendeten UPS-Quelle (HeI und HeII) können Beiträge aus C 2s- und O 2s-Orbitalen im Bereich zwischen 20 und 8,5 eV Bindungsenergie beobachtet werden, im Bereich kleinerer Bindungsenergie beruhen die Beiträge ausschließlich

| Gruppe | Substanz | Literatur |
|---------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| O – H | Polyvinylalkohol (PVA) | [11, 24, 27, 51, 51, 76, 81, 90] |
| C – O – C | Polyethylenoxid (POE) | [11, 14, 24, 25] |
| | PGMA $(\text{CH}_2 - \text{O})_n$ | [9, 25] |
| C – H ₃ | Polypropylen (PP) | [1, 24, 26, 33, 58, 64, 76] |
| C – C, C = C | PET | [79] |
| C = O | Polycarbonat (PC) | [73] |
| | PMMA | [4, 51, 55] |
| O – CH ₃ | PMMA | [1, 4, 26] |
| N – R | Cellulosenitrat | [24, 25, 55] |

Tabelle 5.5: Zusammenstellung der berücksichtigten Polymere.

aus p-artigen Kohlenstoff- und Sauerstofforbitalen.

Betrachtet man die Strukturformel der ringförmigen D-(+)-Glukose in Abbildung 5.19, sollten im Spektrum Beiträge aus Hydroxylgruppen, die an ein Kohlenstoffgerüst gebunden sind, zu finden, sowie die Ethergruppe (R-O-R) im Ring identifizierbar sein.

Ein Vergleich mit der in Tabelle 5.5 aufgeführten Literatur lässt darauf schließen, dass der Bereich kleiner 10 eV im UPS-Spektrum von Emissionen aus Sauerstofforbitalen dominiert wird.

PGM $((\text{CH}_2 - \text{O})_n)$ aus [25] zeigt charakteristische Beiträge bei 6, 8,5 und 12 eV Bindungsenergie. Hierbei werden Beiträge bei 6 eV Bindungsenergie den ungebunden Elektronenpaaren des Sauerstoffs zugeschrieben. Hinzu kommen Beiträge im Bereich von 4 bis 8 eV Bindungsenergie, die den pseudo π -Orbitalen der $(\text{CH}_2 - \text{O})_n$ -Gruppen zugeordnet werden. PGM stellt aufgrund der alternierenden Kohlenstoff- und Sauerstoffatome eine gute Modells substanz für das im Ring befindliche Sauerstoffatom der Glukose dar. Die Beiträge mit höherer Bindungsenergie sind für die Interpretation der Zellulose uninteressant, da sie größtenteils Beiträge aus C 2s-artigen Orbitalen liefern, welche aufgrund der unterschiedlichen Grundstruktur der Glukose nicht mehr relevant sind.

Zur Identifikation der Hydroxyl- und Ethergruppen eignet sich zusätzlich der Vergleich simulierter Spektren des Polyvinylalkohols (PVOH oder PVA in Tabelle 5.5) und des Polyethylenoxids (POE) von Boulanger et al [9, 11]. PVOH ist hierbei, vereinfacht gesagt, eine Kette aus Kohlenstoffatomen, an der OH-Gruppen hängen, während POE wieder eine alternierende Kette aus Kohlenstoff und Sauerstoff aufweist (s. Abbildung 5.29). Beide Polymere zeigen im Bereich von ca. 4 bis 12 eV aufgrund des kleinen Wechselwirkungsquerschnitts eine breite, wenig aufgelöste Struktur im experimentellen XPS Spektrum. Das simulierte Spektrum zeigt hingegen eine deutlichere Struktur, die gut mit den UPS(HeII)-Messungen der Glukose verglichen werden kann.

POE zeigt im Bereich des Peak (b) einen größeren Beitrag als PVOH. Umgekehrt liefert PVOH, im Gegensatz zu POE, im Bereich um Peak (a) ein deutliches Maximum, weshalb Peak (a) auf die Emissionen aus den Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Peak (b) kann demnach übereinstimmend mit [58] den nichtbindenden Elektronenpaaren des Sauerstoffs der Etherbindung zugeordnet werden.

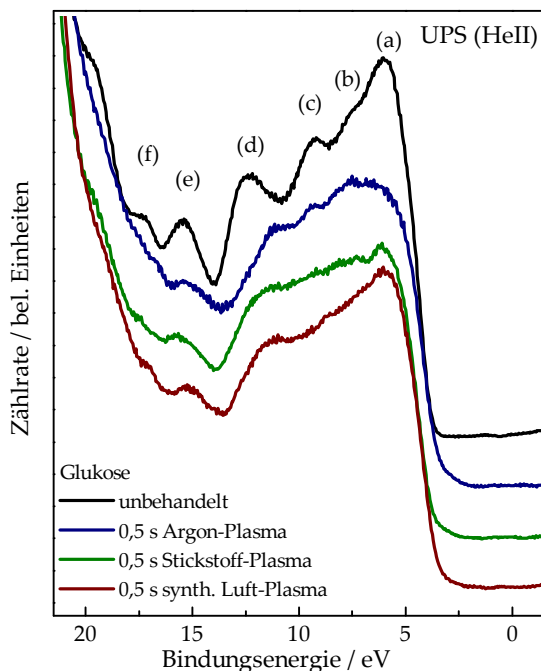


Abbildung 5.22: UPS HeII von unbehandelter, Ar-, N₂- und synthetischer Luft plasmabehandelter Glukose.

Für die unbehandelte Glukose in Abbildung 5.22 lassen sich nun folgende Zuordnungen treffen: die Peaks (a) bis (d) lassen sich auf Emissionen aus Sauerstofforbitalen zurückführen. Hydroxyl- und Ethergruppen lassen sich durch unterschiedliche Intensitäten des Peaks (a), (b) und (c) identifizieren. Dieser Unterschied wird noch einmal deutlicher im folgenden Abschnitt der Zellulose.

Das Intervall von 14 bis 20 eV Bindungsenergie kann Molekülorbitalen zugeordnet werden, an denen O 2s- und insbesondere C 2s-Atomorbitale beteiligt sind. Hierbei ist Peak (f) und die gerade noch sichtbare Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie den bindenden Molekülorbitalen mit σ_{CC} und Peak (e) den anti-bindenden mit σ_{CO} -Charakter des Molekülgerüsts zuzuordnen.

5.4.3 Elektronische Struktur der plasmabehandelten Glukose

Eine Plasmabehandlung mit den verwendeten Gasen hat vor allem Einflüsse auf die Bänder, an deren Bildung Sauerstoff stark beteiligt ist, analog zur VUV Bestrahlung von Polymeren [77, 78]. Zunächst soll hier zwischen einer Behandlung in reaktiven Gasen und einer in Edelgasen unterschieden werden.

Die Plasmabehandlung in Argon führt zum Verlust von Sauerstoff im Gluko-

semolekül, was im vorherigen Abschnitt bereits mit XPS gezeigt werden konnte (siehe Abbildung 5.20). Übereinstimmend mit den XPS-Messungen verschwinden die Beiträge der von Sauerstoff abgeleiteten Orbitale. Insbesondere die Strukturen (a) bis (d) erfahren eine deutliche Veränderung. In diesem Bereich waren für die unbehandelten Oberflächen hauptsächlich Beiträge der anhängenden Hydroxylgruppen zu finden, die offensichtlich durch die Wechselwirkung mit den Plasmateilchen abgespalten werden. Dieser Effekt ist bereits für unterschiedliche Polymere beobachtet worden [38]. Auffallend bei allen Arten der Plasmabehandlung ist die Verschiebung des Peaks (d) zu niedriger Bindungsenergie und die Abschwächung der Struktur (a)-(b).

PMMA, welches mit Hilfe von VUV-Strahlung von Okudaira et al. [77] zersetzt wurde, verhält sich ähnlich wie die plasmabehandelte Glukose. Unbehandeltes PMMA zeigt ebenfalls die typischen Emissionen der Estergruppen im Bereich von 5 bis 11 eV Bindungsenergie. Die UV-Strahlung führt zum vollständigen Verlust der Struktur in diesem Bereich. Das Ergebnis einer UV-Bestrahlung von PMMA wurde von Okudaira mit Hilfe von Modell-Molekülen simuliert. Hierbei ging man vom vollständigen Verlust der sauerstoffhaltigen Gruppen aus und wählte Modelle mit unterschiedlichen Konfigurationen von Vinylgruppen. Mit Hilfe dieser Modelle ließ sich die Bildung von Vinylgruppen nachvollziehen.

Analog zu weiteren Arbeiten [16, 55, 60, 80] kann bei der Glukose auch von der Bildung von Doppelbindungen durch die Plasmabehandlung unter dem Verlust von Sauerstoff ausgegangen werden, jedoch mit dem Unterschied, dass bei der in Argon plasmabehandelten Probe nicht der gesamte Sauerstoff aus der Oberfläche entfernt wurde. Jedoch kann aufgrund der größeren Tiefeninformation von XPS im Vergleich zu UPS davon ausgegangen werden, dass der Sauerstoffgehalt, der aus XPS-Ergebnissen ermittelt wurde, für die Interpretation der UPS-Ergebnisse überbewertet ist. Aus diesem Grund lässt sich die Verschiebung des Peaks (d) zu höherer Bindungsenergie und die Abschwächung der Struktur (a)-(c) nach der Argonplasmabehandlung durch den Verlust von Hydroxyl- und Estergruppen erklären. Der Verlust von Hydroxylgruppen und Ethergruppen sowie die Bildung neuer aliphatischer Bindungen bzw. Vinylbindungen konnte bereits mit Hilfe der XPS-Ergebnisse gezeigt werden.

Alle Effekte der unterschiedlichen Plasmabehandlungen lassen sich besser in einem Differenzspektrum zwischen einer behandelten und einer unbehandelten Probe erkennen, welches in Abbildung 5.23 jeweils für die drei verwendeten Gase zu sehen ist. Auffällig ist zunächst, dass, unabhängig von den verwendeten Gasen, Änderungen an den gleichen Stellen im Spektrum zu sehen sind. Zusätzlich zur Abspaltung von Hydroxylgruppen, welche im Bereich (a) und (d) bei ca. 6 eV bzw. 12.6 eV Bindungsenergie durch die Abnahme der Intensität erkennbar ist, lässt sich im Differenzspektrum die Bildung neuer Bindungen erkennen. Steigende Emissionen im Bereich (a') bei 3,8 eV lassen sich auf die Bildung von Kohlenstoff Doppelbindungen zurückführen, genauer auf die Emission aus deren π -Orbitalen [60]. Damit stimmen die UPS-Ergebnisse mit den XPS-Ergebnissen aus Abschnitt 5.4.1 überein, nach denen bei allen Plasmabehandlungen die Anteile des Peaks C1 zunehmen.

Die Emissionen im Bereich (c') lassen sich auf die nichtbindenden Elektronenpaare der C=O Bindungen zurückführen, welche während der Plasmabehandlung gebildet werden [33]. Im Bereich (b') sind ebenfalls Beiträge aus den nichtbindenden Elektronenpaaren des Sauerstoffs zu finden, jedoch ebenfalls große Beiträge aus

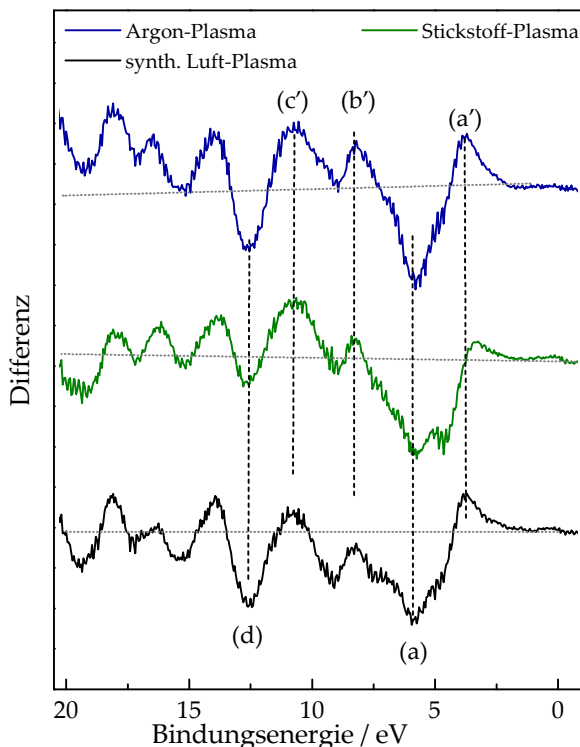


Abbildung 5.23: UPS HeII Differenzspektren zwischen unbehandelten und plasma behandelten Glukoseoberflächen.

C-C-Bindungen, die im Falle der Plasmabehandlung in Argon aufgrund des Sauerstoffverlusts wahrscheinlicher sind.

Die Plasmabehandlung in Stickstoff führt zur Einbindung von Stickstoff in die Glukoseoberfläche. Wie bereits im vorherigen Abschnitt 5.4.1 beschrieben wurde, ist der Stickstoffanteil zu klein, um ihn mit der zur Verfügung stehenden XPS-Technik auswerten zu können. Im Valenzband lassen sich hingegen mit UPS (HeII) Änderungen im Vergleich zu anderen Behandlungsarten feststellen.

Stickstoffhaltige Polymere weisen im Bereich von 4 bis 9 eV Bindungsenergie Beiträge aus Atomorbitalen des Stickstoffs auf. Der Unterschied zwischen Bändern, die von Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomorbitalen dominiert sind, ist ebenfalls nicht eindeutig, da sie sich gegenseitig teilweise überlappen [1, 18, 29, 81]. Infolgedessen zeigt die in Stickstoff plasma behandelte Probe ein wenig strukturiertes Band zwischen 12 und 6 eV Bindungsenergie.

Die Plasmabehandlung in synthetischer Luft (80 % N₂, 20 % O₂) führt nicht zur Reaktion von Stickstoff mit der Glukose, was bereits in Abschnitt 5.4.1 mit

| Behandlung | Peaks | | | | | |
|---------------------------------------|----------------|------------------|-------------------|----------------|------|--------------|
| | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
| keine | Hyd (+) Eth | Eth (+) Hyd | Hyd Eth | Hyd (+) Eth | C 2s | C 2s O 2s |
| Beiträge infolge der Plasmabehandlung | | | | | | |
| | (a') | (b') | (c') | | | |
| Argon | π C=C | C-C; C-O nb | C=O nb; π C=C | | | |
| N ₂ | π C=C | N 2p; O 2p; C 2p | N 2p; O 2p; C 2p | | | |
| SL | π C=C | C-O nb | C=O nb | | | |

Tabelle 5.6: Auflistung der Beiträge zum Valenzband der Glukose. Dominante Beiträge in den jeweiligen Bereichen sind mit (+) gekennzeichnet. Die infolge der Plasmabehandlung entstanden Beiträge sind in die Gruppen (a') bis (c') unterteilt. Die Ablürzung nb steht für „nicht bindend“.

Hilfe der XPS-Ergebnisse gezeigt werden konnte, sondern sie reduziert die Glukoseoberfläche [17]. Analog zu diesen Ergebnissen sind die HeII-Spektren der mit synthetischer Luft plasmabehandelten Oberflächen strukturierter als die der mit Stickstoff plasmabehandelten Oberfläche, da es nicht zu der oben beschriebenen Überlagerung von Zuständen aus Stickstoff- und Sauerstoffatomorbitalen kommt. Aus diesem Grund wird hier davon ausgegangen, dass die Beiträge, wie die der unbehandelten und Argon plasmabehandelten Probe auf Zustände der Kohlen- und Sauerstoffatomorbitale zurückzuführen sind.

Vergleicht man das Spektrum der Argon plasmabehandelten Probe mit dem der in synthetischer Luft plasmabehandelten in Abbildung 5.22, erkennt man einen deutlichen Unterschied im Bereich des Peaks (a) um 5 eV und (d) um 14,5 eV, welche insbesondere Emissionen aus Hydroxylgruppen und Ethergruppen zugeordnet wurde. Peak (b), welcher hauptsächlich auf Emissionen aus Ethergruppen zurückzuführen ist, bleibt jedoch weitestgehend erhalten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Argonionen bevorzugt mit den außenliegenden Hydroxylgruppen wechselwirken und sie entfernen.

Betrachtet man das Differenzspektrum der mit synthetischer Luft plasmabehandelten Glukose (Abbildung 5.23), erkennt man wieder die Bildung von Kohlenstoffdoppelbindungen im Bereich des Peaks (a') und die Abnahme der Hydroxylgruppen im Bereich (a) und (d). Jedoch ist die Abnahme geringer als bei der Behandlung im Argon- oder Stickstoffplasma, sodass hier davon ausgegangen werden kann, dass sich während der Plasmabehandlung in synthetischer Luft eine Gleichgewichtsreaktion einstellt, bei der Sauerstoff abgespalten wird und aufgrund der hohen Konzentration von Sauerstoffradikalen auch wieder angelagert wird.

In Abbildung 5.24 sind die MIES-Spektren von unbehandelter, unterschiedlich plasmabehandelter Glukose und Methanol zu sehen. Der Vergleich des MIES-Spektrums des Methanols von Höfft et al. [49] mit dem der unbehandelten Glukose zeigt für die Hydroxylgruppe deutliche Übereinstimmungen in den Peaks (a) bis (d). Nach Kimura et al [58] wird Peak (M1) dem nichtbindenden Elektronenpaar des Sauerstoffs der Hydroxylgruppe zugeordnet und (M3) der C-O Bindung. Da

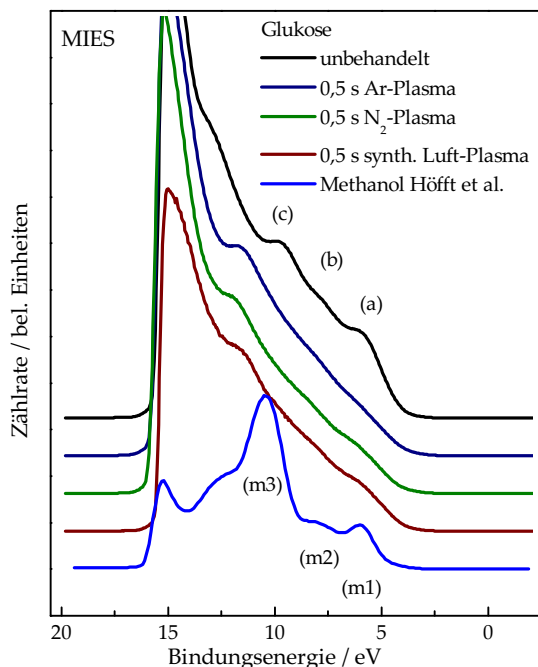


Abbildung 5.24: MIES-Spektrum von un behandelter Glukose und in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandelte Glukose. Zusätzlich ist noch ein MIES-Spektrum von Methanol von Höfft [49] abgebildet.

MIES nur Informationen der äußersten Wellenfunktionen beinhaltet, kann davon ausgegangen werden, dass das MIES-Spektrum der Glukose von den Hydroxylgruppen der Glukose dominiert ist und die tieferliegenden Etherbindungen des Molekülskeletts nicht gesehen werden. Die geringe Verschiebung zwischen Peak (c) und (M3) kann durch Einflüsse der Molekülstruktur der Glukose begründet werden. Die sonst gute Übereinstimmung mit dem Methanolspektrum ist eine Bestätigung der Zuordnung der Hydroxylgruppen in den UPS(HeII)-Spektren.

Die MIES-Spektren der plasmabehandelten Glukoseoberflächen zeigen eine neue Struktur zwischen den Peaks (c) und (d) sowie eine Abschwächung des Peaks (a) und (c). Diese Abnahme kann wieder mit Hilfe der XPS-Ergebnisse erklärt werden. Die Abspaltung der Hydroxylgruppen, die von der MIES bevorzugt „gesehen“ werden, zeigt sich durch das Verschwinden der Strukturen (a) und (c). Die Bildung des neuen Peaks zwischen (c) und (d) kann demnach nur auf die schon oben beschriebene Bildung von Kohlenstoff Doppelbindungen zurückzuführen sein. Während Peak (a) nach der Plasmabehandlung in Argon vollständig verschwunden ist, ist er noch nach der Behandlung in Stickstoff bzw.

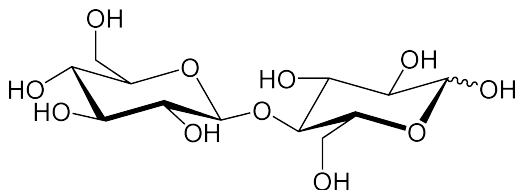


Abbildung 5.25: Strukturformel von Zellobiose.

in synthetischer Luft sichtbar.

Wie zuvor schon beschrieben, ist die Unterscheidung zwischen Sauerstoff bzw. Stickstoff abgeleiteten Molekülorbitalen nicht eindeutig, so dass hier das MIES-Spektrum der in Stickstoff plasmabehandelten Glukose nicht weiter berücksichtigt wird. Interessanter ist wiederum der Vergleich zwischen der in Argon und der in synthetischer Luft plasmabehandelten Glukose, da hier wieder Beiträge von Hydroxylgruppen im Spektrum der in syntetischer Luft plasmabehandelten Probe zu finden sind, wodurch wieder die Ergebnisse der UPS-Messungen bestätigt werden.

5.5 Spektroskopie an Zellobiose

Für alle Messungen wurde D-(+)-Zellobiose ($\geq 99,9\%$) benutzt, die, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, präpariert wurde, weshalb Verunreinigungen aus der Umgebung ausgeschlossen werden können. Die Strukturformel der Zellobiose ist in Abbildung 5.25 zu finden.

5.5.1 XPS an Zellobiose

Abbildung 5.26 zeigt die C 1s-Spektren von einer unbehandelten und drei unterschiedlich plasmabehandelten Zellobioseoberflächen. Für die Plasmabehandlung wurden wieder Argon, Stickstoff und synthetische Luft (80 % N₂ und 20 % O₂) benutzt. Generell ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Glukose in Kapitel 5.4.1.

Die unbehandelte Zellobiose zeigt im C 1s-Spektrum nur geringe Beiträge von Kohlenstoff, die nicht an Sauerstoff gebunden sind. So nimmt der Peak (C1) 2,2 % der Gesamtfläche ein, C2 76,0 % und C3 21,8 %. Der Anteil an Kohlenstoffatomen, die mehrfach an Sauerstoff gebunden sind, ist etwas höher als der der Glukose.

Die Plasmabehandlung in Argon führt, wie erwartet, wieder zur Abnahme des O/C-Verhältnisses. Der Wert sinkt von 0,84 auf 0,76. Einhergehend bilden sich aliphatische oder Vinylbindungen, was durch das Anwachsen von Peak C1 signalisiert wird. Die Anteile von C2 und C3 verringern sich entsprechend, wobei auch hier bevorzugt die C-O-Bindungen von den Argonionen aufgebrochen werden, wie es von Gröning et al. und Jussiaux-Devilder et al. beschrieben haben [38, 55].

Nach der Behandlung von Zellobiose in einem Stickstoffplasma konnte, wie bei der Glukose und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Collaud et al. [18], Stickstoff in der Oberfläche nachgewiesen werden, was im XPS-Übersichtspektrum

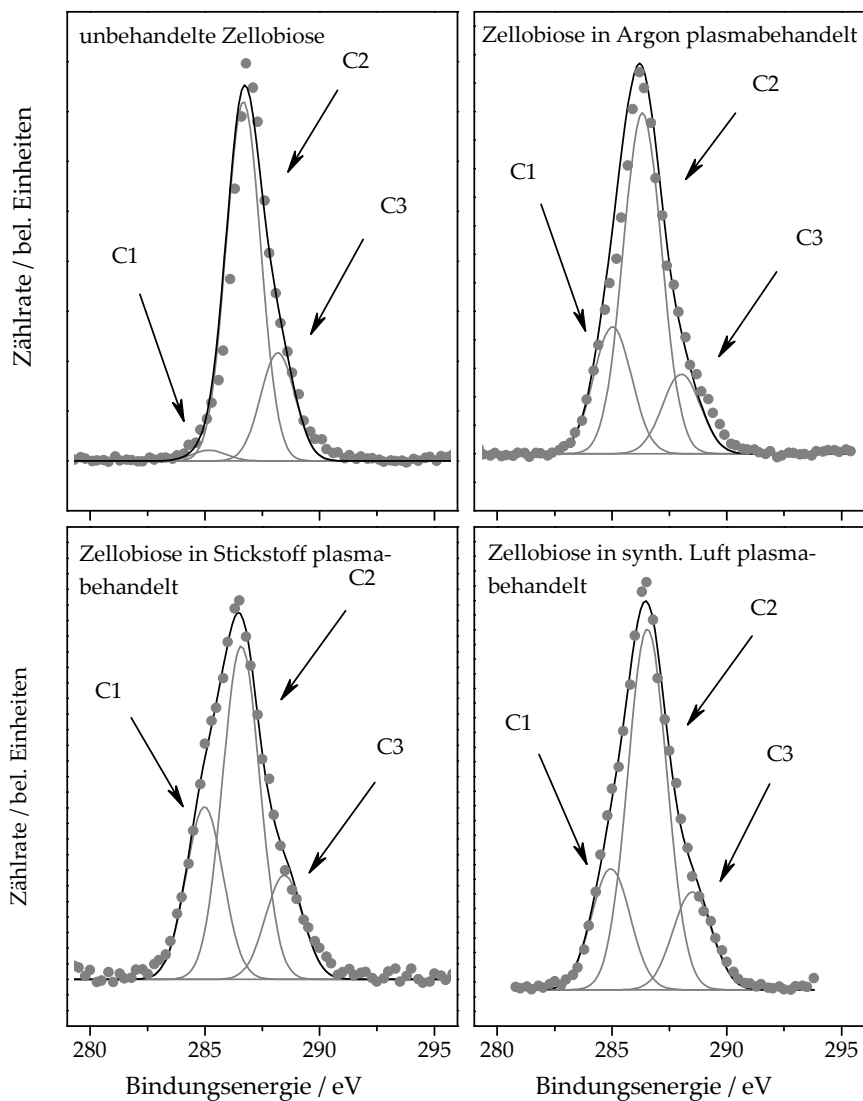


Abbildung 5.26: XPS C 1s-Spektren von unbehandelter Zellobiose und in Argon, Stickstoff sowie synthetischer Luft plasmabehandelte Zellobiose.

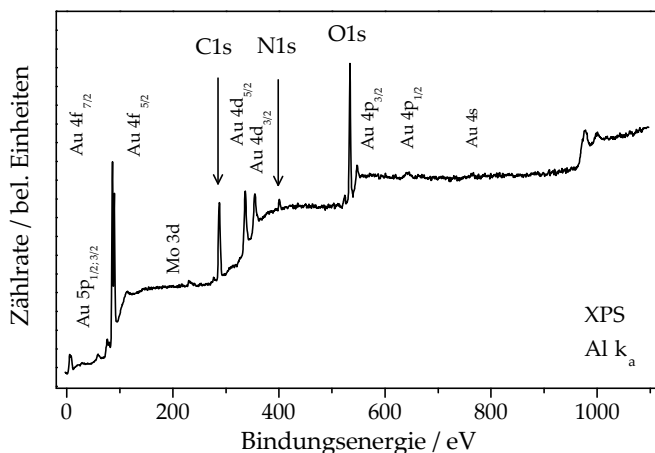


Abbildung 5.27: XPS-Übersichtsspektrum von in Stickstoff plasmabehandelter Zellobiose.

von in Stickstoff plasmabehandelter Zellobiose in Abbildung 5.27 zu sehen ist. Bei der Auswertung der in Stickstoff plasmabehandelten Probe wurde, wie bereits in Abschnitt 5.4.1 erwähnt, auf die Berücksichtigung der zusätzlich entstandenen Stickstoffverbindungen verzichtet.

Wie bei den anderen Behandlungen bildet sich im Bereich von 285 eV der Peak C1 aus, der aliphatische bzw. Kohlenstoffdoppelbindungen signalisiert.

Die Plasmabehandlung in synthetischer Luft führt, wie bei der Glukose, nicht zum Einbau von Stickstoff in die Oberfläche. Das sauerstoffhaltige Plasma reduziert die Zellobiosmoleküle. Das O/C-Verhältnis sinkt von 0,83 auf 0,67, analog steigt der Anteil von aliphatischen Verbindungen und Vinylgruppen.

5.5.2 Valenzbandspektroskopie an unbehandelter und Plasma behandelter Zellobiose

In Abbildung 5.28 sind UPS(HeII)-Spektren von unbehandelter und unterschiedlich plasmabehandelter Zellobiose abgebildet. Wie bei der Glukose wurden die Plasmagase Argon, Stickstoff und synthetische Luft (80 % N₂ und 20 % O₂) eingesetzt. Prinzipiell sind die Spektren der Zellobiose denen der Glukose sehr ähnlich und zeigen eine gleiche Grundstruktur mit den Peaks (a) bis (f) bei gleichen Bindungsenergien. Die Spektren der Zellobiose sollen wieder mit Hilfe der in Tabelle 5.5 aufgelisteten Literatur interpretiert werden. Wie bei der Glukose sind auch hier die größten Änderungen in den Bändern zu erwarten, zu denen Atomorbitale des Sauerstoffs beitragen. Im Falle der Zellobiose ist das wie bei der Glukose insbesondere der Bereich zwischen 5 und 11 eV Bindungsenergie.

Das oberste Spektrum in Abbildung 5.28 der unbehandelten Zellobiose unterscheidet sich deutlich im Bereich von Peak (a) und (b) von dem der unbehandelten

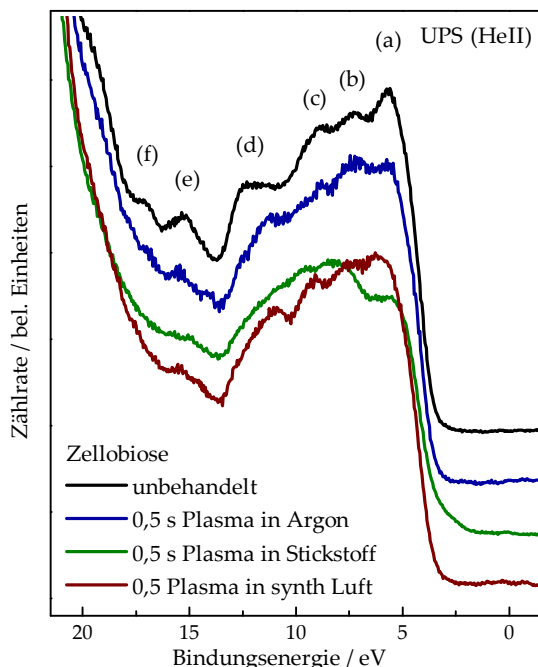


Abbildung 5.28: UPS(HeII)-Spektren von unbehandelter und in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandelte Zellobiose.

Glukose. Gerade in diesem Bereich kann man, wie zuvor im Abschnitt 5.4.2 der Glukose beschrieben wurde, zwischen den Hydroxyl und Ethergruppen unterscheiden. Durch den Vergleich der Valenzbandspektren von POE [9–11] mit denen der Glukose konnte Peak (b) bereits auf die Emission aus den nichtbindenden Elektronenpaaren des Sauerstoffs der Ethergruppen zurückgeführt werden. Weiterhin liefert der Vergleich der Valenzbänder von POE und PVA die Identifikation von Hydroxylgruppen aufgrund unterschiedlicher Beiträge zu den Peaks (a) bis (c). Die Strukturformeln der zur Interpretation herangezogenen Kuststoffe sind in Abbildung 5.29 zu sehen. Die Zellobiose besteht aus Glukose-Einheiten, die durch Etherbindungen miteinander verbunden sind. Aufgrund des hieraus folgenden, im Vergleich zur Glukose, größeren Anteils von Etherbindungen sind die Beiträge von Peak (b) größer, wodurch die Zuordnung von Peak (a) zu den Hydroxylgruppen und (b) zu den Ethergruppen für die Glukosespektren bestätigt wird.

Peak (d) der unbehandelten Zellobiose wird ebenfalls durch die Emission aus den Orbitalen der Hydroxyl- und Ethergruppen gebildet, jedoch ist hier eine eindeutige Differenzierung aufgrund der Überlappung nicht möglich.

Im Intervall von 14 bis 20 eV Bindungsenergie sind Emissionen der C 2s-, bzw. der O 2s-Atomorbitale zu finden. Peak (e) kann hier den antibindenden

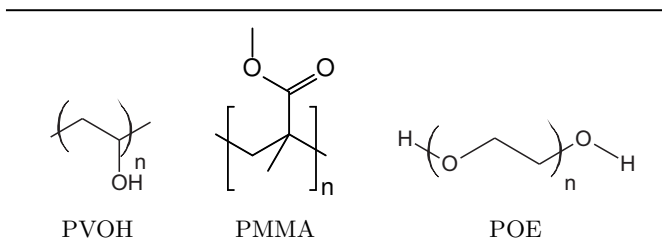


Abbildung 5.29: Strukturformeln der für die Auswertung berücksichtigten Polymere.

Molekülorbitalen des Molekülgerüsts mit σ_{CO} Charakter zugeordnet werden und (f) den bindenden Molekülorbitalen mit σ_{CC} Charakter.

Das zweite Spektrum in Abbildung 5.28 von oben (in blau) ist das einer Zellobioseoberfläche, die einem Argonplasma ausgesetzt wurde. Wie schon bei der Glukose beschrieben, werden bevorzugt die Hydroxylgruppen von den Argonionen abgespalten [55], sodass Peak (a) abnimmt. Gleichzeitig bleiben die Beiträge von Peak (b) erhalten, wodurch wieder die bevorzugte Abspaltung der Hydroxylgruppen gegenüber den Ethergruppen unterstrichen wird. Die Etherbindungen (Peak (b)), die die Grundstruktur der Zellobiose bilden, bleiben in der Argon-Plasmabehandlung erhalten.

Wie bei der Glukose erfährt auch Peak (d) eine Verschiebung um 1,2 eV zu niedrigerer Bindungsenergie. Zum einen kann die Verschiebung durch den Abbau von Hydroxylgruppen erklärt werden, jedoch liegt das Maximum des neuen Peak (d) in einem Bereich, in dem vor der Plasmabehandlung nur wenige Beiträge zu beobachten waren, was für die Bildung neuer Bindungen spricht. Ein Abgleich mit der Literatur legt hier wieder die Bildung von Kohlenstoffdoppelbindungen und eine Vernetzung der Moleküle bei gleichzeitigem Verlust von Sauerstoff nahe. Gleichzeitig finden sich im Bereich um 11 eV Beiträge aus den π -Orbitalen der C=O-Doppelbindung, wie ein Vergleich mit Aldehyden in [58] und der Vergleich mit PMMA aus [72] sowie PS in [33] zeigt. Als Modell eignet sich hier wieder wie bei der Glukose der Vergleich der Kunststoffe PMMA, die mit Hilfe von UV-Strahlung zerstört wurden, wie bereits in Abschnitt 5.4.3 beschrieben wurde [55, 60, 77, 78].

Die Plasmabehandlung in einem Stickstoffplasma führt zur stärksten Veränderung der Oberfläche. Eine genaue Zuordnung der einzelnen Beiträge kann für dieses Spektrum noch nicht erfolgen, da hier nicht eindeutig zwischen den Bändern, die hauptsächlich durch Stickstoff- oder Sauerstoffatomorbitale gebildet werden, unterschieden werden kann. Die grundlegend andere Struktur des Spektrums kann hier nur mit einem großen Einfluss der Stickstoffatomorbitale begründet werden.

Das unterste Spektrum wurde von einer Zellobioseoberfläche aufgenommen, die einem Plasma in synthetischer Luft ausgesetzt war. Wie bei der Glukose konnte keine Reaktion der Glukose mit dem Stickstoff festgestellt werden. Die Abnahme der Hydroxylgruppen fällt jedoch nicht so groß aus wie bei der Argon-Plasmabehandlung. Aus diesem Grund kann hier wieder von einer Gleichgewichtsreaktion ausgegangen werden, während der Hydroxylgruppen abgespalten und

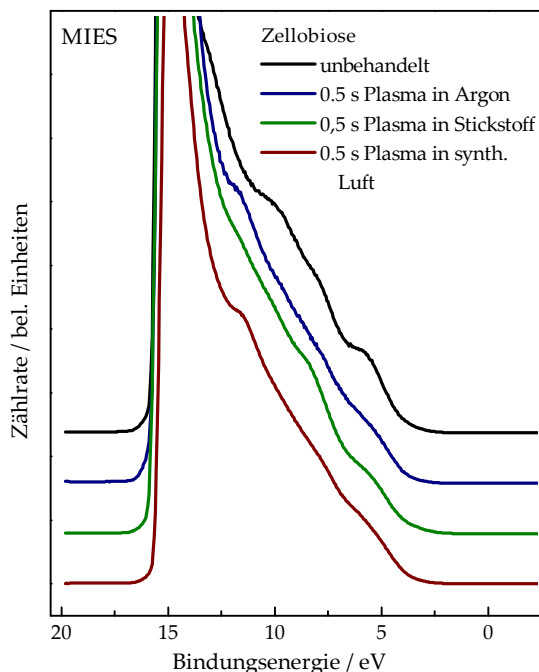


Abbildung 5.30: MIES-Spektren von un behandelter und in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandelte Zellobiose.

gleichzeitig wieder neue gebildet werden.

In Abbildung 5.30 sind die MIES-Spektren von un behandelter und Plasma behandelte Zellobiose zu sehen. Im MIES-Spektrum der un behandelten Zellobiose liegen die Peaks (a) und (b) wieder bei der gleichen Bindungsenergie wie im UPS(HeII)-Spektrum aus Abbildung 5.28. Peak (c) ist wie bei der Glukose bei ca. 1,5 eV höherer Bindungsenergie, verglichen mit dem entsprechenden UPS-Spektrum, zu finden. Desweiteren stimmen die Peakpositionen (a) bis (c) wieder mit den Strukturen M1 bis M3 aus Abbildung 5.24 überein. Gerade diese Beiträge haben ihren Ursprung in den Sauerstoffatomorbitalen der Hydroxylgruppen. Die Verschiebung von M3 bezogen auf Peak (c) ist, wie bei der Glukose, auf die Einflüsse der Molekülstruktur der Zellobiose zurückzuführen. Somit kann im Fall der Zellobiose ebenfalls davon ausgegangen werden, dass im MIES-Spektrum wie bei der Glukose überwiegend die Hydroxylgruppen zu sehen sind.

Das MIES-Spektrum der in Argon plasmabehandelten Probe zeigt im wesentlichen eine Verschiebung des Peaks (a) zu niedrigerer und des Peaks (d) zu höherer Bindungsenergie, bezogen auf die un behandelte Oberfläche. Wie schon für die Glukose beschrieben, signalisiert die Verschiebung des Peaks (a) zu niedrigerer Bindungsenergie die Emission aus den π -Orbitalen der Kohlenstoff-Doppelbindungen,

die während der Plasmabehandlung entstehen. Gleichzeitig verschwinden die ursprünglichen Peaks (a), (b) und (c) aufgrund der Abspaltung der Hydroxylgruppen.

Die in Stickstoff plasmabehandelte Probe zeigt eine neue Struktur zwischen den ursprünglichen Peaks (a) und (b) sowie eine Verschiebung von Peak (a) zu niedriger Bindungsenergie. Die in der Plasmabehandlung entstandenen Beiträge bei niedrigen Bindungsenergien sind wieder auf die Emission aus π -Orbitalen der entstandenen Kohlenstoffdoppelbindungen zurückzuführen. Die Struktur zwischen (a) und (b) kann nur auf der Emission aus Atomorbitalen des Stickstoffs beruhen, da sie bei anderen Behandlungsarten nicht auftritt.

Die Plasmabehandlung in synthetischer Luft zeigt einen weniger ausgeprägten Peak (a) als bei der unbehandelten Oberfläche und eine geringe Verschiebung von Peak (c) zu höherer Bindungsenergie. Beide beschriebenen Änderungen entsprechen wieder der Interpretation, dass die Hydroxylgruppen aufgrund der oben beschriebenen Gleichgewichtsreaktion nicht vollständig abgespalten, sondern auch neu gebildet werden. Die Verschiebung von Peak (c) zu höherer Bindungsenergie und der größere Beitrag bei niedrigen Bindungsenergien spricht wieder für die Bildung von Kohlenstoffdoppelbindungen.

5.6 Spektroskopie an Zelluloseoberflächen

Für die Spektroskopie an Zellulose eignet sich mikrokristalline Zellulose, die mit Hilfe von reinem Wasser auf Goldsubstrate aufgeschlämmt wird. UPS und MIES an den unbehandelten Proben sind möglich, ohne dass eine Aufladung der Probe die Messung verfälscht.

Die Plasmabehandlung der Probe entfernt leider die kleinen Zellulosekristalle zu einem großen Teil von der Goldoberfläche, so dass nach der Behandlung die Spektren von Emissionen des Substrats dominiert werden. Aufgrund der guten Handhabung der Zellulose, die die Zellulose annähernd vollständig widerspiegelt und die Reaktionen während der Plasmabehandlung nachvollziehen lässt, wurde hier auf eine weitere Verbesserung der Zellulosepräparation verzichtet.

5.6.1 XPS an Zelluloseoberflächen

Die XPS-Rumpfniveauspektren von der in Wasser gelösten Zellulose stimmen gut mit den Spektren, die in der Literatur zu finden sind, überein [5, 19, 23]. Abbildung 5.31 zeigt das C 1s-Spektrum einer Zelluloseoberfläche. Betrachtet man die Strukturformel von Zellulose, sollte sich das Spektrum aus zwei Teilen zusammensetzen. Auf der Seite niedriger Bindungsenergie sind die Beiträge des Kohlenstoffs zu finden, die einfach an ein Sauerstoffatom gebunden sind, hier mit C2 gekennzeichnet und der Bereich C3 bei 1,3 eV höherer Bindungsenergie, welcher auf der Emission des Kohlenstoffs beruht, der an zwei Sauerstoffatomen gebunden ist. Der Bereich C1 bei 285 eV steht für aliphatische C-C oder C-H - Bindungen und wird im Zusammenhang mit der Zellulose als Grad der Verunreinigung oder als Maß für die Degradation während der Messung gesehen.

Das O/C-Verhältnis ergibt sich zu 0,8, der Peak C1 beträgt 6,4% der Gesamtfläche, womit die präparierte Oberfläche in die Kriterien des Korrelationsdiagramms aus Abbildung 4.3 für Zellulose passt. Das Verhältnis von Kohlenstoff, der

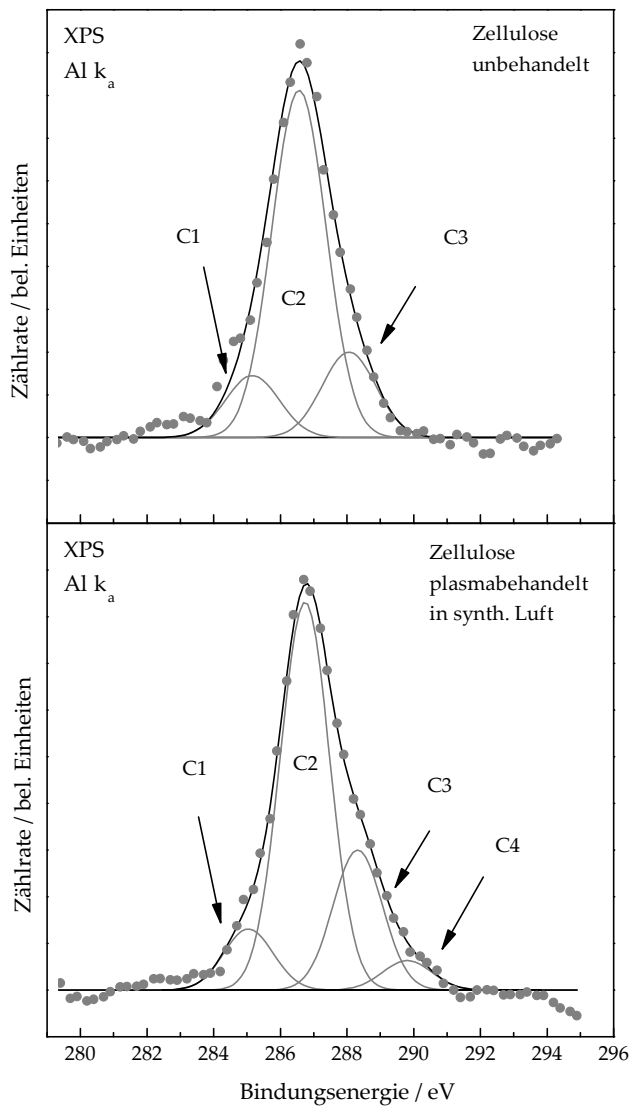


Abbildung 5.31: XPS C 1s-Rumpfniveau von aufgeschlammter Zellulose. Oben unbehandelt, unten 0,5 s in synthetischer Luft plasmabehandelt.

einfach an Sauerstoff gebunden ist, zu dem, der an zwei Sauerstoffatome gebunden ist (C2:C3), beträgt theoretisch 1:5 und wird hier zu 1:4,5 bestimmt, weshalb ebenfalls von einer geringen Verunreinigung der Probe ausgegangen werden kann. Hua et al. [46] stellen die These auf, wonach Peak C1 nicht ausschließlich der Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe zugrunde liegt, sondern eine Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie der C-O-C oder C-O-H Gruppen, wodurch deren unterschiedlichen Polaritäten möglich wäre.

Im unteren Teil der Abbildung 5.31 ist die C 1s-Emission von Zellulose gezeigt, die 0,5 s einem Plasma in synthetischer Luft ausgesetzt war. Übereinstimmend mit Hua und Carlsson [17, 46] kommt es während der Plasmabehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zur Aufspaltung des Pyranoserings und damit zur Zerstörung der ursprünglichen Struktur der Zellulose. Infolgedessen kommt es insbesondere zu einem Wachstum des Peaks C3, der in diesem Falle hauptsächlich durch Kohlenstoff gebildet wird, der doppelt an ein Sauerstoffatom gebunden ist. Die Zunahme von Kohlenstoff, der an zwei Sauerstoffatome gebunden ist, kann aufgrund des von 0,8 auf 0,7 sinkenden O/C-Verhältnisses ausgeschlossen werden. Weiterhin erhöht sich die Anzahl von Kohlenstoffatomen, die nicht an Sauerstoff gebunden sind, was durch das leichte Wachstum des Peaks C1 angezeigt wird. Zusammenfassend sind die Resultate der XPS-Messungen an Zellulose, die in synthetischer Luft plasmabehandelt wurde, übereinstimmend mit denen der Zellobiose und Glukose.

5.6.2 Valenzbandspektroskopie an Zelluloseoberflächen

In Abbildung 5.32 sind UPS(HeII)-Spektren von Zellulose zu sehen. Das oberste Spektrum (in grün) der Zellulose wurde korrigiert, indem das HeII-Spektrum eines Goldsubstrats von ihm subtrahiert wurde. Das Spektrum des Goldsubstrats ist das unterste Spektrum in schwarz in Abbildung 5.32. Das unkorrigierte Spektrum ist unter dem korrigierten in blau zu sehen. In rot ist das XPS-Spektrum von Zellulose von Beamson and Briggs [5] zum Vergleich dargestellt. Die UPS-Spektren der unbehandelten Zelluloseoberflächen stimmen gut mit den XPS-Ergebnissen anderer Arbeitgruppen überein [5, 19, 22]. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Wechselwirkungsquerschnitte der anregenden Strahlung von UPS(HeII) und XPS(Alk_α) mit den p-artigen Zuständen im Bereich von 3 bis ca. 12 eV und den s-artigen Zuständen bei hohen Bindungsenergien, stimmen die UPS-Spektren sehr gut mit dem XPS-Spektrum überein.

In der Literatur ist noch keine detaillierte Interpretation des Valenzbands der Zellulose zu finden. Danielache et al. [19] haben das Valenzband von Zellobiose mit Hilfe des deMon DFT Programms berechnet. Demnach wird der Bereich von 4 bis 12 eV durch Beiträge von den Sauerstoffatomorbitalen dominiert. Genauere Zuordnungen für diesen Bereich wurden nicht gefunden.

Mit Hilfe der Ergebnisse der Messungen an Glukose und Zellobiose aus den Kapiteln 5.4.2 bzw. 5.5.2 kann der Bereich zwischen 5 und 12 eV Bindungsenergie besser verstanden werden. So lässt sich durch den Vergleich mit den Messungen an Glukose die Schulter bei 5 eV hauptsächlich auf die Emission aus Hydroxylgruppen zurückführen. Das Maximum bei ca. 7 eV ist durch Emissionen aus den Ethergruppen begründet. Diese treten aufgrund der glykosidischen Bindung der Zellulose häufiger auf als bei der Glukose, weshalb Peak (b) verglichen mit Peak (a) bei der Zellulose ausgeprägter ist als bei der Glukose. Die Bereiche (c) und (d) setzen sich wie bei der Glukose und Zellobiose aus einer Mischung aus Emissio-

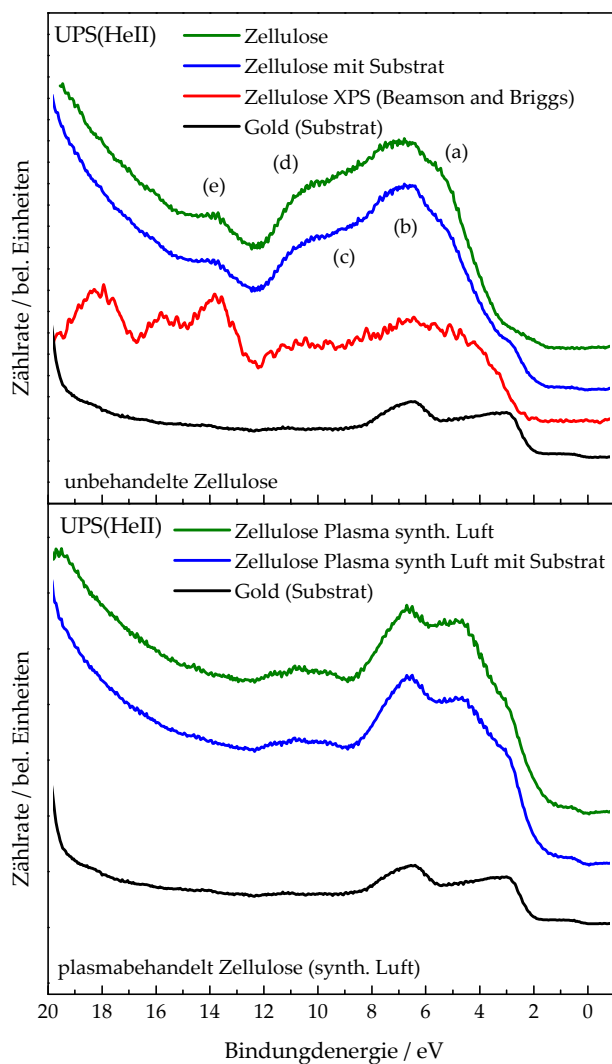


Abbildung 5.32: Vergleich der UPS(HeII)-Spektren von unbehandelter und in synthetischer Luft plasmabehandelter Zellulose. In rot das XPS-Valenzband-Spektrum aus [5].

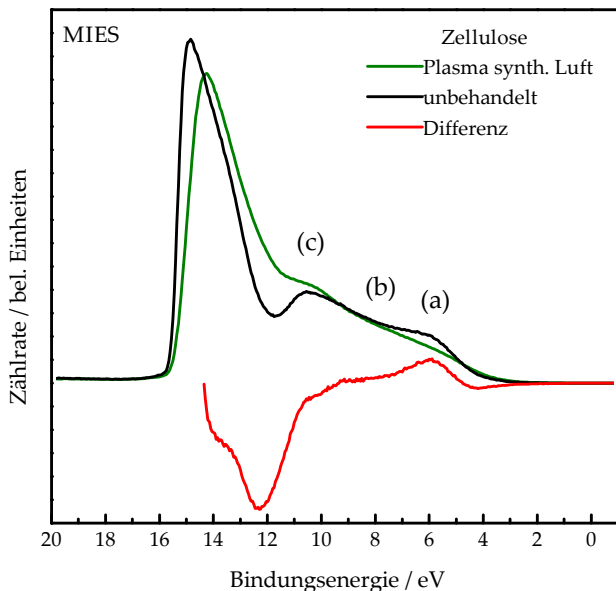


Abbildung 5.33: Vergleich der MIES Spektren von un behandelter und in synthetischer Luft plasmabehandelter Zellulose. Unten in rot ist zusätzlich ein Differenzspektrum der behandelten und un behandelten Zellulose abgebildet.

nen der Hydroxyl- und Etherbindungen zusammen. Die Struktur im Bereich größer 12 eV beruht auf Beiträgen aus C 2s abgeleiteten Atomorbitalen.

In Abbildung 5.33 sind die MIES-Spektren von un behandelter Zellulose und in synthetischer Luft plasmabehandelter Zellulose abgebildet. Um die Änderungen der Plasmabehandlung besser hervorzuheben, ist zusätzlich das Differenzspektrum einer un behandelten und plasmabehandelten Oberfläche hinzugefügt.

Die Schulter bei 5 eV der un behandelten Zellulose kann wie bei der Glukose und Zellobiose hauptsächlich den Emissionen aus Hydroxylgruppen zugeschrieben werden. Die im Molekülgerüst „verborgenen“ Ethergruppen sind aufgrund der Oberflächensensitivität von MIES nicht sichtbar. Das Maximum bei 10 eV muss damit auch von Hydroxylgruppen dominiert sein.

Wie schon beschrieben, zerstört die reaktive Behandlung in dem sauerstoffhaltigen Plasma die Molekülstruktur. Aus den XPS-Ergebnissen geht eine leichte Reduktion der Oberfläche hervor, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Hydroxylgruppen entfernt werden, was auch im MIES-Spektrum der plasmabehandelten Zellulose zu sehen ist, da die Schulter bei 5 eV verschwindet.

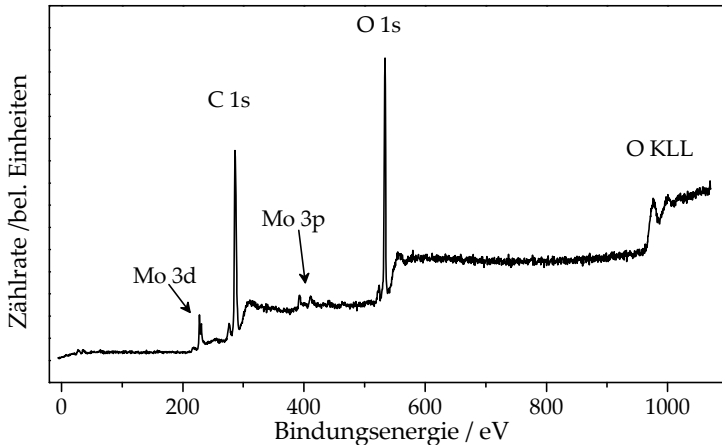


Abbildung 5.34: XPS-Übersichtsspektrum von unbehandeltem Holz.

5.7 Spektroskopie an Holz

Mit Hilfe der Ergebnisse aus den letzten Abschnitten sollen nun die Valenzbandspektren von Holz besser verstanden werden. Insbesondere sollen auch die Modifikationen, die durch die Plasmabehandlung hervorgerufen wurden, interpretiert werden. Hierbei werden insbesondere die XPS-Ergebnisse der Interpretation zugrunde gelegt.

In Abbildung 5.34 ist das XPS-Übersichtsspektrum einer unbehandelten Holzprobe zu sehen. Außer den erwarteten Kohlen- und Sauerstoffpeaks finden sich Beiträge der Mo 3p-Atomorbitale des Molybdän-Probenhalters bei ca. 235 eV der Mo 3d-Atomorbitale, sowie bei 393 eV und 411 eV.

5.7.1 Plasmabehandlung von Holz in Argon

In Abbildung 5.35 sind die XPS C 1s-Spektren von unbehandeltem und 5 s in einem Argonplasma behandeltem Fichtenholz zu sehen. Die Entfaltung der Spektren wurde nach den gleichen Kriterien durchgeführt, die auch den einzelnen Holzbestandteilen zugrunde gelegt wurde. Hieraus ergeben sich wieder die Peaks C1 bis C3 bzw. C4.

Die unbehandelte sowie die in Argon plasmabehandelte Holzprobe zeigen jeweils nur die Peaks C1 bis C3. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff der unbehandelten Probe ergibt einen für Holz typischen Wert von 0,44. Dieser kann bei unextrahiertem Holz, wie es hier verwendet wurde, stark variieren. Im vorliegenden Fall kann aufgrund des O/C-Verhältnisses davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche hauptsächlich von Lignin und Zellulose gebildet wird.

Die Plasmabehandlung in Argon für 5 s hat fast keinen Einfluss auf das O/C-Verhältnis. Es steigt nach der Plasmabehandlung von 0,44 auf 0,45, kann jedoch

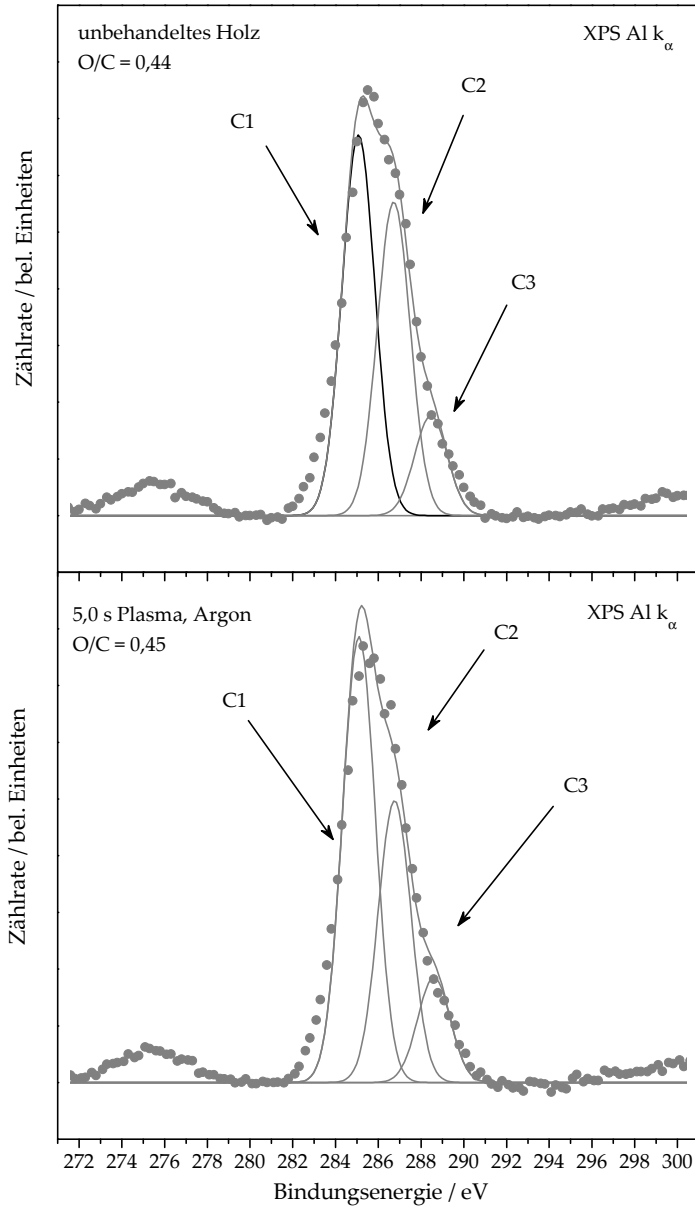


Abbildung 5.35: XPS C1s-Spektrum von Holz und in Argon plasmabehandeltem Holz.

im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant angenommen werden. Erkennbar ist jedoch eine leichte Veränderung des Verlaufs des C 1s-Spektrums aufgrund eines leichten Absinkens von 5 % des Peaks C2 bezogen auf die Gesamtfläche der C 1s-Emission, woraus auf den Verlust von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen geschlossen werden, was mit den Ergebnissen der vorangegangenen Plasmabehandlungen in Argon übereinstimmt.

In Abbildung 5.36 sind die UPS(HeI)-Spektren von unbehandeltem Holz und in Argon plasmabehandeltem Holz dargestellt. Die Holzoberfläche besteht, abhängig von der Holzart und Schnittrichtung, zu unterschiedlichen Anteilen aus Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Die Hemizellulose besteht aus kürzeren Polymeren als die Zellulose und kann zusätzlich auch aus Pentosen bestehen. Im Unterschied zur Zellulose ist die Hemizellulose amorph und vernetzt. Da sie jedoch wie die Zellulose aus Zuckermolekülen aufgebaut ist, werden hier keine neuen Beiträge zu den Valenzbandspektren aufgrund der Hemizellulose erwartet, weshalb die Valenzbandspektren von Holz als eine Addition der Lignin- und Zellulosespektren aus den vorangegangenen Abschnitten angesehen werden können. Hieraus resultieren aufgrund der großen Anzahl unterschiedlicher Molekülorbitale relativ unstrukturierte UPS-Spektren. Des weiteren war es nicht möglich, mit der zur Verfügung stehenden UPS(HeI/HeII)-Quelle Spektren von Holz aufzunehmen, da die prinzipiell nicht abtrennbare HeI-Strahlung der Quelle so intensiv ist, dass die resultierende Aufladung der Holzprobe nicht mehr zu kompensieren ist. Aus diesem Grund werden hier nur die UPS(HeI)-Spektren gezeigt, die mit Hilfe der weniger intensiven MIES/UPS-Quelle aufgenommen wurden.

Die Plasmabehandlung von Holz in Argon führt nach den Ergebnissen der XPS-Messungen zum Verlust von Hydroxyl, Methoxyl oder Ethergruppen. Aufgrund der wenig ausgeprägten Struktur der UPS-Spektren werden hier die Ergebnisse der Lignin- und Zellobiosemessungen zugrunde gelegt und verglichen. Die Plasmabehandlung von Lignin in Argon bewirkte ebenfalls nur geringe Änderungen im Bereich zwischen 2 und 12,5 eV. Übereinstimmend mit den XPS-Ergebnissen ist jedoch eine leichte Abnahme der Intensität zwischen 10 bis 12 eV sowie eine leichte Abflachung der Schulter bei 5 eV. Die Zellobiose zeigte ein ähnliches Verhalten. So führte die Plasmabehandlung in Argon vornehmlich zur Entfernung der anhängenden Hydroxylgruppen, was sich insbesondere durch die Abnahme der Peaks (a) und (d) (Abbildung 5.28) zeigte. Diese liegen ebenfalls bei 5 bzw. bei 12 eV Bindungsenergie.

Aufgrund dieser Erkenntnisse aus den Voruntersuchungen kann auch für die Holzoberfläche darauf geschlossen werden, dass insbesondere die Hydroxyl- und Methoxylgruppen durch die Plasmabehandlung in Argon abgespalten werden.

Deutlicher ist die Abspaltung von Hydroxylgruppen im MIES-Spektrum des in Argon plasmabehandelten Holzes zu sehen, wie in Abbildung 5.37 zu erkennen ist. Wieder werden für die Interpretation die MIES-Spektren der Zellobiose, der Glukose und des Lignins herangezogen.

Für die Glukose und die Zellobiose konnte die Abspaltung der Hydroxylgruppen auf den Verlust der Beiträge bei ca. 10 und 6 eV (siehe Abbildung 5.24 bzw. 5.30) zurückgeführt werden. Im Falle des Lignins konnte eine Abnahme im Bereich von 6 bis 7 eV Bindungsenergie nach der Plasmabehandlung in Argon festgestellt werden (siehe Abbildung 5.18), die ebenfalls durch die Abspaltung von Hydroxylgruppen und Methoxylgruppen erklärt wurde.

Im Falle der MIES-Spektren unterscheiden sich die Spektren von Lignin, Glu-

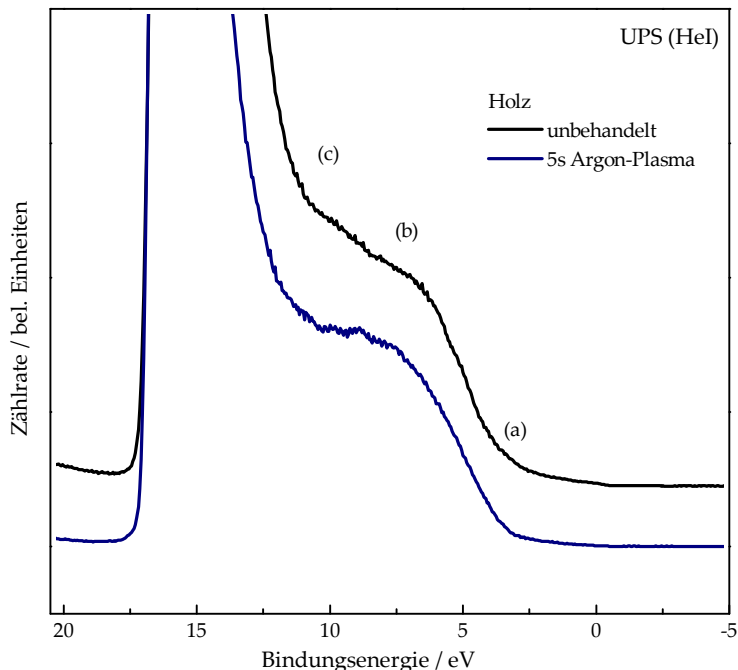


Abbildung 5.36: UPS-Spektrum von unbehandeltem Holz und in Argon plasmabehandeltem Holz.

kose und Zellobiose bzw. Zellulose im Wesentlichen nur durch die zusätzlichen Beiträge der Phenylgruppen im Bereich von 3 eV des Lignins. Die beiden Strukturen bei 6 und 10 eV beruhen im Wesentlichen auf anhängenden Hydroxyl- bzw. Methoxylgruppen, welche durch die Plasmabehandlung in Argon teilweise entfernt werden, was ebenfalls durch das Sputtern von Ligninoberflächen gezeigt werden konnte.

Infolgedessen können die Beiträge bei 6 und 10 eV im MIES-Spektrum des Holzes ebenfalls den Hydroxyl- und Methoxylgruppen zugeordnet werden. Die Beiträge der Phenylgruppen sind aufgrund des zu geringen Ligninanteils an der Oberfläche nicht gut sichtbar. Die unbehandelte Holzprobe zeigt geringe Beiträge im Bereich von 2,5 bis 5 eV, die der Emission aus Phenylgruppen zugrunde liegen müssen.

Übereinstimmend mit den Untersuchungen an den Holzbestandteilen werden die Hydroxyl- und Methoxylgruppen durch die Plasmabehandlung in Argon abgespalten, was zum Verlust der Schulter bei 5 eV im Mies-Spektrum der in Argon plasmabehandelten Holzprobe führt. Damit einhergehend nehmen auch die Beiträge um 10 eV deutlich ab, da sie ebenfalls von Hydroxyl- und Methoxylgruppen gebildet werden.

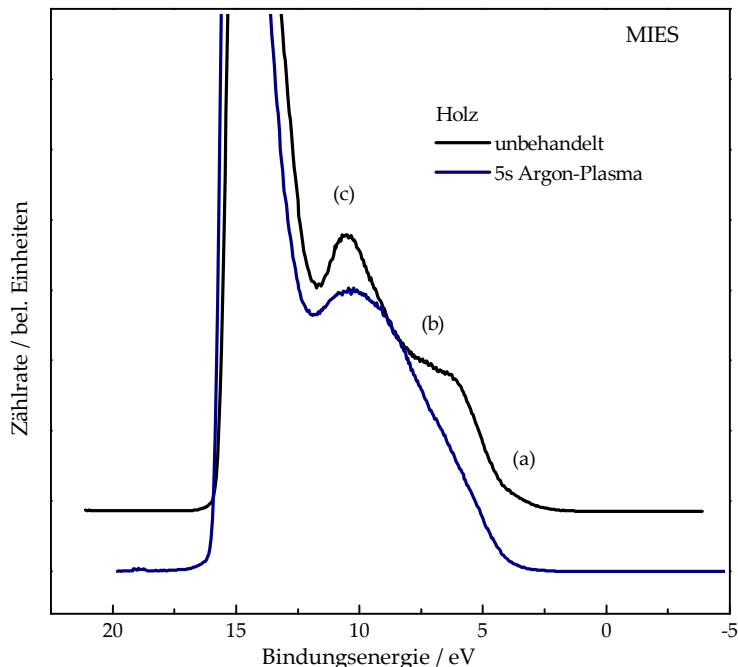


Abbildung 5.37: MIES-Spektrum von unbehandeltem Holz und in Argon plasmabehandeltem Holz.

Die im Vergleich zu den UPS-Spektren ausgeprägten spektroskopischen Unterschiede zwischen behandelter und unbehandelter Holzoberfläche im MIES-Spektrum lassen darauf schließen, dass die Plasmabehandlung größtenteils die Moleküle an der Oberfläche beeinflusst, da die Metastabilen eben nur mit den äußeren Molekülorbitalen wechselwirken.

5.7.2 Plasmabehandlung in synthetischer Luft

In Abbildung 5.38 sind die XPS C 1s-Spektren von unbehandeltem und in synthetischer Luft plasmabehandeltem Holz abgebildet. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff ergibt sich für die unbehandelte Probe zu 0,41 und für die 5 s in synthetischer Luft plasmabehandelte Probe zu 0,71.

Die deutliche Anreicherung der Oberfläche mit Sauerstoff äußert sich in einem starken Anstieg der Peaks C2 und C3. Hierbei bedeutet der Anstieg von C2 wieder eine Anreicherung der Oberfläche mit Hydroxyl- Methoxyl-oder Ethergruppen. Der Anstieg von C3 signalisiert ein häufigeres Auftreten von Kohlenstoff, der mehrfach an Sauerstoff gebunden bzw. doppelt an Sauerstoff gebunden ist (Carbonylgruppen). Zusätzlich entsteht wieder ein Peak C4, der aufgrund seiner

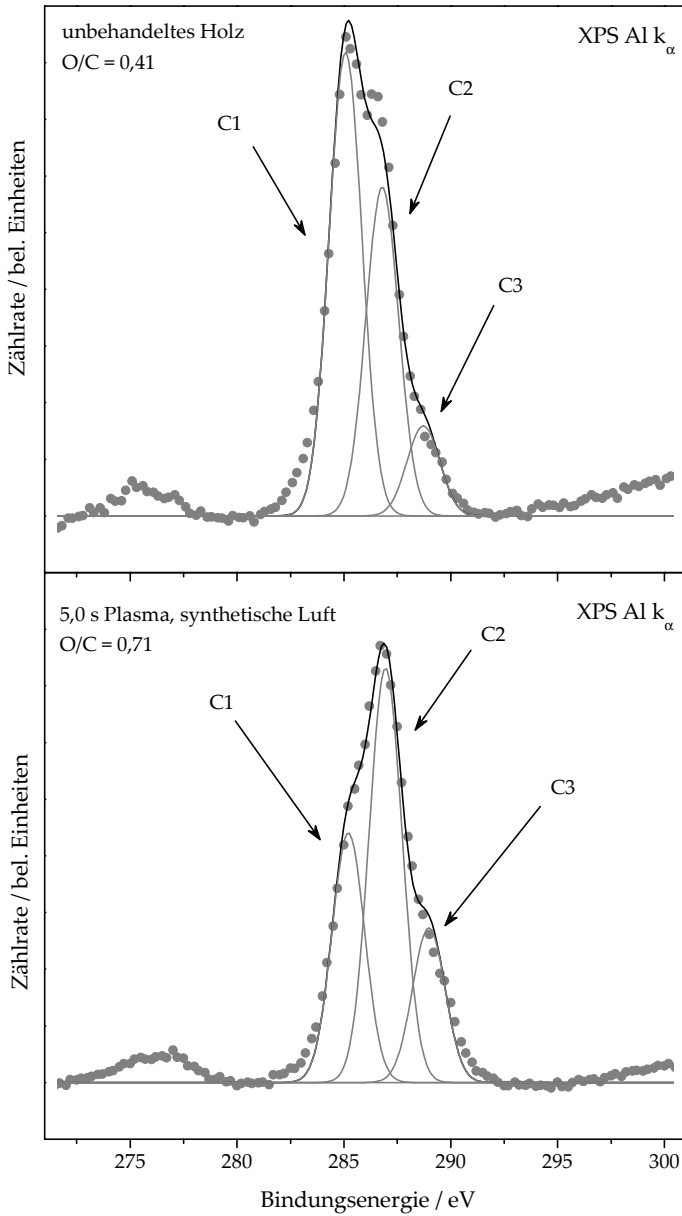


Abbildung 5.38: XPS C1s-Spektrum von Holz und in synthetischer Luft plasmabehandeltem Holz.

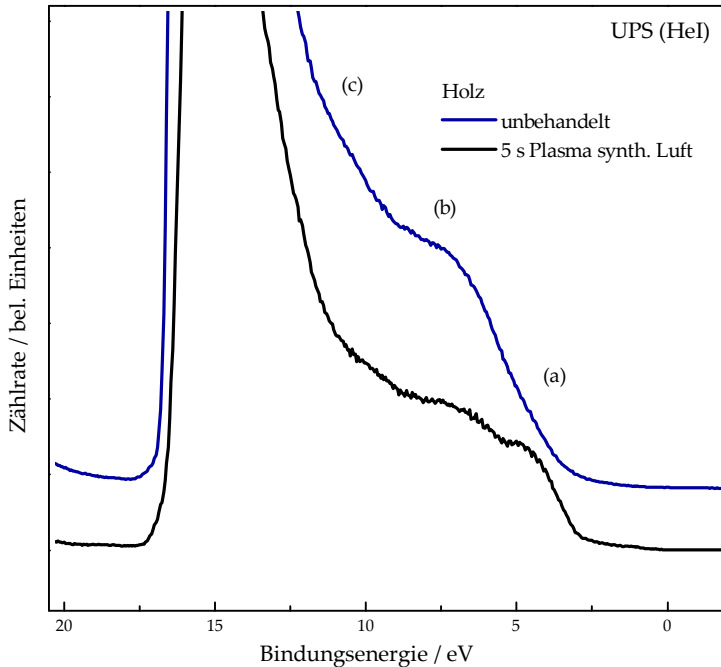


Abbildung 5.39: UPS-Spektrum von unbehandeltem Holz und in synthetischer Luft plasmabehandeltem Holz.

chemischen Verschiebung nur durch Carboxylgruppen gebildet werden kann. Der Peak C4 entstand ebenfalls infolge der Plasmabehandlung in synthetischer Luft bei der Zellulose und dem Lignin aufgrund der Reaktion von Sauerstoffradikalen oder Ozon mit der Oberfläche, wodurch sie diese Sauerstoff angereichert wird.

In Abbildung 5.39 sind die UPS(HeI)-Spektren von unbehandeltem und 5 s in synthetischer Luft plasmabehandelten Holzproben zu sehen. Wie bei der vorherigen unbehandelten Holzprobe ist das UPS(HeI)-Spektrum wenig strukturiert. Beiträge der Phenylgruppen zwischen 2 und 4 eV Bindungsenergie, wie sie im UPS-Spektrum des Lignins zu sehen waren, sind weder bei der unbehandelten noch bei der in synthetischer Luft plasmabehandelten Probe zu sehen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Oberfläche größtenteils aus Zellulose besteht.

Wie bei den vorangegangenen Plasmabehandlungen in synthetischer Luft steigt die Austrittsarbeit infolge der Behandlung, weshalb eine quantitative Auswertung der Spektren aufgrund des unterschiedlichen Sekundärelektronenanteils der behandelten und unbehandelten Probe nicht ohne weiteres möglich ist. Aus diesem Grund werden hier nur die Peakhöhen innerhalb eines Spektrum verglichen.

Eine Plasmabehandlung für 5 s in synthetischer Luft führt zu einer Schulter

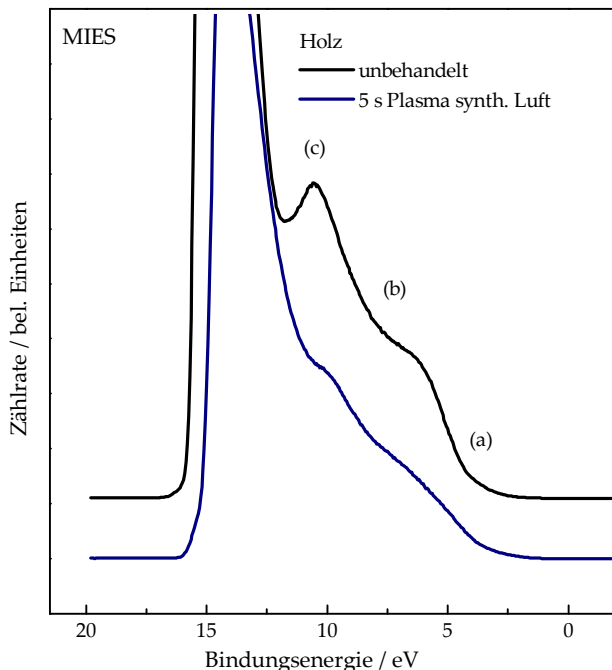


Abbildung 5.40: MIES-Spektrum von unbehandeltem Holz und in synthetischer Luft plasmabehandeltem Holz.

im Bereich von 5 eV Bindungsenergie. Aufgrund des stark angestiegenen O/C-Verhältnisses und dem deutlichen Wachstum des Peaks C2 im XPS C 1s-Spektrum und den vorangegangenen Messungen an Zellulose und Lignin kann davon ausgegangen werden, dass die Ausbildung der Schulter hauptsächlich auf die Bildung von Hydroxyl- Methoxyl- und Carboxylgruppen zurückzuführen ist.

In Abbildung 5.40 sind die MIES-Spektren einer unbehandelten und 5 s in synthetischer Luft plasmabehandelten Holzprobe zu sehen.

Wie bei der UPS-Messung ist der Anstieg der Austrittsarbeit um ca. 0,6 eV zu erkennen. Im Gegensatz zur Plasmabehandlung in Argon bleiben noch Beiträge um 5 eV erhalten, die in Kombination mit denen bei 10 eV die Anwesenheit von Hydroxylgruppen signalisieren, was mit Hilfe der UPS-Messungen an Zellobiose und Lignin gezeigt werden konnte.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst und unter Berücksichtigung des Benetzungsverhaltens plasmabehandelter Oberflächen diskutiert. Hierzu wird zunächst dargestellt, wie sich die Benetzbarkeit von Oberflächen beschreiben und erfassen lässt. Hier wird ausschließlich auf den Ansatz von Owens [82] eingegangen, da dieser von der Arbeitsgruppe Viöl zur Charakterisierung der Behandelten Oberflächen hauptsächlich genutzt wird.

6.1 Benetzung der Oberflächen

Der Benetzungsmechanismus von Oberflächen lässt sich auf interatomare und intermolekulare Kräfte zurückführen, die über eine Grenzfläche hinweg wirken. Möglich sind hier leichte Bindungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte sowie starke ionische, kovalente oder metallische Bindungen [82]. Die Van-der-Waals-Kräfte lassen sich in die Keesom-Wechselwirkungen, welche zwischen Molekülen mit permanentem Dipol auftreten, die Debye-Kräfte, welche durch Induktion eines Dipols in unpolare Moleküle durch die Anwesenheit eines polaren Moleküls hervorgerufen werden und die London-Dispersionskräfte, welche zwischen unpolaren Molekülen aufgrund der Elektronenbewegungen und die daraus resultierenden Dipolen auftreten können, einteilen.

Aufgrund der Unregelmäßigkeit von Holzoberflächen wird ihre Benetzbarkeit bisher nur durch phänomenologische Methoden charakterisiert. Hier ist vor allem der Randwinkel, den ein Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche bildet, von Bedeutung. Der Randwinkel wird durch die Grenzflächen zwischen Flüssigkeit und umgebendem Gas, Festkörper, sowie Flüssigkeit und Festkörper bestimmt.

Jede Oberfläche im System aus Festkörper und Flüssigkeit besitzt eine Oberflächenspannung γ , die auch als freie Oberflächenenergie bezeichnet wird. Sie ist durch das Verhältnis W/A der Arbeit W , die aufgebracht werden muss, um die Fläche A zu bilden, definiert.

Beindet sich das System, bestehend aus einem Tropfen auf einer nicht porösen

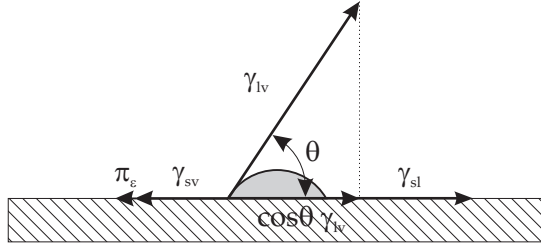


Abbildung 6.1: Gleichgewichtszustand eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche

Oberfläche und umgebenden Gas im Gleichgewicht, bildet der Tropfen einen Randwinkel Θ zur Oberfläche aus. Er ist definiert als der Winkel zwischen der Tangente zur Flüssigkeitsoberfläche und der Festkörperoberfläche (siehe Abb. 6.1).

Aus der Beziehung der Oberflächenspannungen zwischen Flüssigkeit und Festkörper formulierte Thomas Young die Gleichung:

$$\gamma_{lv} \cdot \cos \Theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \pi_e, \quad (6.1)$$

in der γ_{lv} und γ_{sv} die freien Energien der Flüssigkeit bzw. des Festkörpers gegen den gesättigten Dampf des jeweiligen Stoffs und γ_{sl} die des Interfaces zwischen Festkörper und Flüssigkeit sind. π_e gibt den Gleichgewichtsdruck des adsorbierten Dampfes der benetzenden Flüssigkeit an.

Die Benetzbarkeit steigt mit wachsender Oberflächenenergie des Festkörpers bei gleichzeitig sinkender freier Energie des Interfaces und sinkender Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit. Experimentell sind jedoch nur γ_{lv} und Θ zugänglich. Zismann et al. [31, 32] fanden durch die Darstellung von $\cos \Theta$ über γ_{lv} unterschiedlicher Flüssigkeiten auf einer Oberfläche den empirischen Wert der „kritischen Oberflächenspannung“ γ_c , welche dem Wert von γ_{lv} im Bereich um $\cos \Theta = 1$ entspricht. Flüssigkeiten mit γ_{lv} kleiner γ_c würden demnach die Oberfläche vollständig benetzen ($\Theta = 0$). Damit folgt aus Gleichung 6.1:

$$\gamma_{lv} \cdot \cos \Theta = \gamma_c = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \pi_e. \quad (6.2)$$

Fowkes [30] beschreibt die freie Energie an der Oberfläche als Summe unterschiedlicher intermolekularer Kräfte, womit die freie Energie durch

$$\gamma_{lv} = \gamma_l^d + \gamma_l^h \quad (6.3)$$

beschrieben werden kann. Hierbei steht h für Wasserstoffbrückenbindungen und d für London-Dispersionskräfte.

Unter der Annahme $\pi_e = 0$ und

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (6.4)$$

hat Fowks unter Verwendung von Youngs Gleichung einen Ausdruck für den Randwinkel einer Flüssigkeit auf einem Festkörper durch die Dispersionskräfte hergeleitet:

$$1 + \cos\Theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\sqrt{\gamma_l^v}} \right). \quad (6.5)$$

Die Oberflächenspannungen γ_l^d für viele Flüssigkeiten sind bereits bekannt, sodass es möglich ist, γ_s^d durch eine einzige Messung des Randwinkels und der Verwendung von Gleichung 6.5 zu bestimmen, falls die Flüssigkeit und die Oberfläche unpolar ist und nur mit Dispersionskräften zu rechnen ist. Kommen elektrostatische Kräfte hinzu, kann Gleichung 6.4 wie folgt verallgemeinert werden:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^h \gamma_l^h} \quad (6.6)$$

oder:

$$\gamma_{sl} = (\sqrt{\gamma_s^d} - \sqrt{\gamma_l^d})^2 + (\sqrt{\gamma_s^h} \sqrt{\gamma_l^h})^2. \quad (6.7)$$

γ^h steht hier für Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die allgemeinere Form der Gleichung 6.5 kann dann wie folgt geschrieben werden:

$$1 + \cos\Theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\sqrt{\gamma_l^v}} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^h} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^h}}{\sqrt{\gamma_l^h}} \right). \quad (6.8)$$

Der Wert von γ_l^h kann wieder aus den Werten von γ_l^v und γ_l^d mit Hilfe der Gleichung 6.3 ermittelt werden. Somit lassen sich durch die Messung von Θ von zwei unterschiedlichen Flüssigkeiten auf einer Oberfläche die Größen γ_s^d und γ_s^h bestimmen.

Ein weiteres Konzept zur Bestimmung des polaren Anteils der Oberflächenspannung ist die Säure-Base-Methode [94]. Ein Vergleich unterschiedlicher Methoden ist in [36] zu finden.

6.2 Änderung der Benetzung infolge der Plasmabehandlung

Die Einflüsse der Plasmabehandlung mit Hilfe einer dielektrisch behinderten Entladung auf Holz und von Holz abgeleiteten Werkstoffen wie wood plastic composites (WPC) sowie anderen Materialien wird insbesondere von der Arbeitsgruppe von Prof. Viöl and der FH Göttingen untersucht. Hierbei werden vor allem die oben beschriebene Technik der Randwinkelmessung nach Owens und Wend [82] sowie unterschiedliche normierte Tests für die mechanische Festigkeit der behandelten Werkstoffe eingesetzt [69, 85, 97–100, 102–105].

Generell führt eine Plasmabehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zu einer erhöhten Benetzbarkeit der behandelten Oberflächen, welche aus der Bildung von polaren Gruppen an der Oberfläche resultiert [68, 74, 88, 92]. Dies wird allgemein durch die Aufnahme von Sauerstoff an der Oberfläche begründet welche hier im Abschnitt 5.3.1, 5.3.3 und 5.7.2 für Coniferylalkohol, Lignin und Holz gezeigt werden konnte. Abhängig vom benutzten Gas und des zu behandelnden Materials entstehen Carbonyl-, Carboxyl-, Methoxyl-, oder Hydroxylgruppen an

den Oberflächen, die aufgrund ihrer Polarität für gute Benetzungseigenschaften sorgen.

Neben der Oxidation könne polare Oberflächen auch durch eine Reduktion mit einhergehender Bildung von C=C oder O=C Bindungen gebildet werden, welche polarisierbarer sind als C-C oder C-H Bindungen bzw. C-O Bindungen. Die Reduktion kann durch sauerstoffhaltige Plasmen oder auch durch Plasmen in inerten Gasen hervorgerufen werden. Entscheidend für das bessere Benetzungsverhalten ist hierbei die Bildung von Doppelbindungen, welche auch in dieser Arbeit übereinstimmend mit Ergebnissen aus der Literatur gefunden werden konnten [17, 18, 29, 33, 38, 46].

Für die Glukose, Zellobiose und die Zellulose konnte mit Hilfe der XPS-Messungen eine Reduktion der Oberflächen festgestellt werden (Abschnitt 5.4.1, 5.5.1 und 5.6.1). Das O/C-Verhältnis von Zellulose, Zellobiose und Glukose sank nach der Plasmabehandlung in synthetischer Luft sowie nach der Plasmabehandlung in Argon von 0,9 auf 0,7. Weiterhin konnte in den XPS C 1s-Spektren der plasmabehandelten Proben eine Zunahme der C-C bzw. C=C Bindungen (Peak C1) festgestellt werden. Eine genaue Unterscheidung dieser Gruppen ist mit der verwendeten XPS-Apparatur nicht möglich.

Vinylgruppen (C=C-Bindungen) konnten in den UPS-Spektren der in Argon, Stickstoff und in synthetischer Luft plasmabehandelten Oberflächen nachgewiesen werden (Abbildung 5.23, Tabelle 5.6), womit die Ergebnisse der UPS-Messungen der Plasmabehandlung von Glukose, Zellobiose und Zellulose sehr gut mit den Ergebnissen der Arbeitsgruppe Viöl übereinstimmen, die die Erzeugung von polaren Gruppen mit Hilfe der Randwinkelmessung, die im oberen Abschnitt beschrieben wurde, nachweisen konnte [100, 101].

Die Ligninoberflächen bzw. deren „Fingerprint-“ Moleküle oxidieren in sauerstoffhaltigen Plasmen. Die Oxidation konnte mit Hilfe von XPS-Messungen nachgewiesen werden (Abbildung 5.12, 5.8). Im Laufe der Behandlung entstehen mehrfach an Sauerstoff gebundene Kohlenstoffatome, die beispielsweise Carboxylgruppen oder Carbonylgruppen bilden. Die Plasmabehandlung in Argon führt hingegen zum Verlust von Sauerstoff und zur Bildung von Doppelbindungen zwischen dem Kohlenstoff oder auch zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff.

In den MIES- und UPS-Spektren konnten die Beiträge aus Phenyl-, Hydroxyl-Carbonyl- und Methoxylgruppen identifiziert werden (Tabelle 5.3). Die Oxidation in einem sauerstoffhaltigen Plasma führt zum Abtragen der hydrophoben Ligninschicht. Zurück bleibt wieder eine polare Oberfläche, die mit unterschiedlichen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen terminiert ist. Hinzu kommt die für Plasmabehandlungen typische Erzeugung von Doppelbindungen, die wiederum polare Eigenschaften aufweisen.

Die Holzoberflächen zeigen entsprechend ihrer Zusammensetzung aus Lignin und Zellulose ein ähnliches Verhalten. So werden sie im Sauerstoffplasma stark oxidiert und weisen demnach ebenfalls stark polare Oberflächen auf, woraus die bessere Benetzbarkeit mit Wasser resultiert.

Weitere Holzinhaltstoffe wie ätherische Öle, Gerbstoffe und Harze wurden bisher noch nicht berücksichtigt. Jedoch kann analog zu den Ergebnissen des Lignins ebenfalls von einer Zerstörung durch Oxidation und damit vom Abbau dieser Stoffe ausgegangen werden. Die Rückstände sind dann wiederum stark mit polaren Gruppen angereichert und weisen demnach eine erhöhte Benetzbarkeit auf. Da die Holzinhaltstoffe der hier benutzten Holzproben nicht extrahiert wurden, gleichzei-

tig jedoch wieder eine starke Sauerstoffzunahme festgestellt werden konnte, wird hier auch von der Oxidation der Holzinhaltsstoffe ausgegangen. Gestützt wird diese Annahme durch die starke Zunahme der Peaks C2 und C3 im XPS C 1s-Spektrum der in synthetischer Luft plasmabehandelten Holzprobe. Hierbei steht der Anstieg des Peaks C2 für die Bildung von Hydroxyl oder Ethergruppen und C3 für die Bildung von Carbonylgruppen oder Kohlenstoff, der an zwei Sauerstoffatome gebunden ist.

Mit Hilfe der UPS(HeI)- und MIES-Messungen konnte nach der Plasmabehandlung in synthetischer Luft an allen Oberflächen ein Anstieg der Austrittsarbeit um 0,6 eV nachgewiesen werden. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit und der freien Oberflächenenergie lässt sich leider nicht für die hier gemessenen Proben herleiten.

Aus diesem Grund können hier nur qualitative Aussagen über die Verknüpfung der Austrittsarbeit mit der Benetzbarkeit von Oberflächen getroffen werden. Allgemein bewirkt die Oxidation einer Metalloberfläche eine Erhöhung der Austrittsarbeit. Gleiches gilt auch für leitende Polymere, deren Austrittsarbeit durch elektrochemische Oxidation oder Reduktion eingestellt werden kann [83]. Die Benetzbarkeit einer Oberfläche bzw. die Adhäsion zwischen Oberfläche und dem zu benetzenden Material ist stark von der elektronischen Konfiguration der Oberfläche und damit auch von der Austrittsarbeit abhängig [67].

Geht man nun davon aus, dass die Anreicherung von Sauerstoff an der Oberfläche zum einen deren Polarität erhöht und gleichzeitig einen Anstieg der Austrittsarbeit bewirkt, kann hier die Größe der Austrittsarbeit ebenfalls als Maß für die Benetzbarkeit einer Oberfläche gesehen werden.

Kapitel 7

Ausblick

In dieser Arbeit konnten verschiedene elektronenspektroskopische Methoden genutzt werden, um die elektronische Struktur von unterschiedlichen Holzbestandteilen sowie von Holz selbst zu verstehen.

Während der Arbeit stellte sich heraus, dass insbesondere die UPS(HeII)-Messungen aussagekräftige Spektren zeigen, die sich gut mit Ergebnissen aus Messungen, größtenteils XPS-Messungen, an Polymeren vergleichen lassen. Aufgrund der zu großen Probenaufladung konnten leider keine UPS(HeI)-Spektren an Holz gemessen werden. Von Vorteil wären hier weitere Messungen im Bereich des Valenzbandes von Holz, da es aufgrund der hohen Anregungsenergie bei XPS möglich ist, eine effektive Ladungskompensation mit langsamen Elektronen zu realisieren. Weiterhin könnte man mit dieser Technik auch den Bereich der 2s-Emissionen zwischen 15 und ca. 35 eV des Kohlen- und Sauerstoffs einbeziehen, der mit der hier verwendeten UPS-Quelle nicht zugänglich war.

Im Rahmen dieser Arbeit fanden erst Voruntersuchungen zur Funktionalisierung von Holzoberflächen durch Metallbeschichtungen mit TiO_2 statt. Langfristiges Ziel hierbei ist die Beschichtung von Holzoberflächen mit Metalloxiden, die entweder dem Holzschutz dienen oder katalytisch aktiv sind, um vor allem gesundheitsschädliche Stoffe wie Formaldehyd an der beschichteten Oberfläche beim Verlassen des Holzes katalytisch abzubauen. Denkbar ist hier wieder eine plasma-basierte Abscheidung der Partikel auf den Holzoberflächen. Für erste Versuche wurde die Wechselwirkung zwischen der Holzoberfläche und unter UHV-Bedingungen aufgedampftem Titan und Aluminium untersucht [61]. Mit Hilfe von XPS und UPS konnte eine Reduktion der Oberfläche durch das aufgedampfte Metall festgestellt werden. Eine Reaktion zwischen Holz und Metall kann hier von Vorteil sein, da diese kovalent oder ionisch gebundenen Metalloxide wahrscheinlich mechanisch beanspruchbar sind.

Titandioxid eignet sich gleichzeitig auch als Schutz vor ultravioletter Strahlung, welche das Lignin zerstört und damit entscheidend zur Holzalterung beiträgt. Weiterhin ist der Schutz vor Bakterien und Pilzbefall durch eine Metallisierung der Holzoberfläche denkbar.

Alle Plasmabehandlungen dieser Arbeit fanden unter annähernd wasserfreien Bedingungen statt. Durch ein nachträgliches Wasserangebot während der Messungen bis zu einem Partialdruck von 1×10^{-7} mbar konnte keine Adsorption oder Reaktion mit Wasser festgestellt werden. Ebenso konnte kein Unterschied zwischen einer plasmabehandelten Probe, die einmal der Umgebungsluft ausgesetzt wurde, und einer, die nur plasmabehandelt wurde, festgestellt werden. Eine Möglichkeit, das Adsorptionsverhalten von Wasser auf den plasmabehandelten Oberflächen zu studieren, wäre eine Kühlung der Probe, um die Desorption der Wassermoleküle von der Oberfläche zu verlangsamen. Da bisher keine Adsorption unter den Messbedingungen festgestellt werden konnte, muss man davon ausgehen, dass die Wassermoleküle nicht mit der Oberfläche reagieren, sondern nur physisorbieren.

In einem folgenden Projekt soll den Möglichkeiten der Metallisierung sowie weiteren chemischen Modifizierungen von Holz nachgegangen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Aida, Y. Kaneda, N. Kobayashi, K. Endo, and D. P. Chong. Analysis of the Valence X-Ray Photoelectron-Spectra of 8 $(-\text{CH}_2\text{-CHR-})_n$ and 2 $(-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{R-})_n$ Polymers by the Semiempirical Ham/3 Mo Method Using the Trimer Model Molecules $\text{H-}(-\text{CH}_2\text{-CHR-})(3)\text{-H}$ And $\text{H-}(-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{R-})(3)\text{-H}$. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 67(11):2972–2979, November 1994.
- [2] S. Bahr. *Wechselwirkung organischer Moleküle mit amorphem festem Wasser*. PhD thesis, Technischen Universität Clausthal, 2007.
- [3] S. Bahr and V. Kempter. Interaction of Benzene with Amorphous Solid Water Adsorbed on Polycrystalline Ag. *Journal of Chemical Physics*, 127(7):074707, August 2007.
- [4] G. Beamson. Conformation Effects in the XPS Valence Band Spectra of Aliphatic Polyesters. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 154(3):83–89, February 2007.
- [5] G. Beamson and D. Briggs. *High Resolution XPS of Organic Polymers The Scienta ESCA300 Database*. John Wiley & Sons, 1992.
- [6] M. Bente, G. Avramidis, S. Förster, E. G. Rohwer, and W. Viöl. Wood Surface Modification in Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure for Creating Water Repellent Characteristics. *Holz als Roh und Werkstoff*, 62:157–163, 2004.
- [7] A. Borodin. *Untersuchung der Wechselwirkung von Molekülen (CsCl , NaCl , Benzolderivate) und Atomen (Na) mit gefrorenen Oberflächen (H_2O , CH_3OH , NH_3)*. PhD thesis, Technische Universität Clausthal, 2004.
- [8] A. Borodin, O. Höfft, U. Kahnert, V. Kempter, S. Krischok, and M. O. Abou-Helal. The Interface Between Benzenes (C_6H_6 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; $2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCl}$) and Amorphous Solid Water Studied with Metastable Impact Electron Spectroscopy and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (HeI and II). *Journal of Chemical Physics*, 120(11):5407–5413, March 2004.

- [9] P. Boulanger, R. Lazzaroni, J. Verbist, and J. Delhalle. Theoretical Simulations of the Valence XPS Spectra of 3 Conformations of Polyoxymethylene. *Chemical Physics Letters*, 129(3):275–278, August 1986.
- [10] P. Boulanger, J. Riga, J. J. Verbist, and J. Delhalle. X-Ray Photoelectron Spectroscopic and Theoretical-Study of the Conformational Dependence of the Valence Electronic Levels in Hexagonal and Orthorhombic Poly(Oxymethylenes). *Macromolecules*, 22(1):173–179, January 1989.
- [11] P. Boulanger, C. Magermans, J. J. Verbist, J. Delhalle, and D. S. Urch. X-Ray Photoelectron-Spectroscopy and X-Ray-Emission Spectroscopy of Poly(Ethylene Oxide) and Poly(Vinyl Alcohol) - Experiment and Theory. *Macromolecules*, 24(10):2757–2765, May 1991.
- [12] P. Boulanger, J. J. Pireaux, J. J. Verbist, and J. Delhalle. XPS Study of Polymer-Chain Conformation in Amorphous and Crystalline Poly(Ethylene-Terephthalate) Samples. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 63(1):53–73, July 1993.
- [13] J. L. Bredas and G. B. Street. Electronic-Structure of Polystyrene - A Valence Effective Hamiltonian Theoretical-Study. *Journal of Chemical Physics*, 82(7):3284–3288, 1985.
- [14] B. Brena, G. V. Zhuang, A. Augustsson, G. Liu, J. Nordgren, J. H. Guo, P. N. Ross, and Y. Luo. Conformation Dependence of Electronic Structures of Poly(Ethylene Oxide). *Journal of Physical Chemistry B*, 109(16):7907–7914, April 2005.
- [15] H. Brenten, H. Müller, A. Niehaus, and V. Kempter. Autoionization and Autodetachment in Collisions of Slow Inert Gas Ions with Partially K Covered W(110) Surfaces. *Surface Science*, 278:183, 1992.
- [16] D. Briggs, D. G. Rance, C. R. Kendall, and A. R. Blythe. Surface Modification of Poly(Ethylene-Terephthalate) by Electrical-Discharge Treatment. *Polymer*, 21(8):895–900, 1980.
- [17] C. M. Gilbert Carlsson and G. Ström. Reduction and Oxidation of Cellulose Surfaces by Means of Cold Plasma. *Langmuir*, 7:2492–2497, 1991.
- [18] M. Collaud, S. Nowak, O. M. Kuttel, P. Groning, and L. Schlapbach. Surface Modifications of Polypropylene After In-Situ Ar and N₂ Plasma Treatments - An XPS Study. *Applied Surface Science*, 72(1):19–29, September 1993.
- [19] S. Danielache, M. Mizuno, S. Shimada, K. Endo, T. Ida, K. Takaoka, and E. Z. Kurmaev. Analysis of C-13 NMR Chemical Shielding and XPS for Cellulose and Chitosan by DFT Calculations Using the Model Molecules. *Polymer Journal*, 37(1):21–29, 2005.
- [20] A. R. Denes, Mandla A. Tshabalala, R. Rowell, F. Denes, and R. A. Young. Hexamethyldisiloxane-Plasma Coating of Wood Surfaces for Creating Water Repellent Characteristics. *Holzforschung*, 53:318–326, 1999.

- [21] G. A. Dorris and D. G. Gray. The Surface Analysis of Paper and Wood Fibres by ESCA. I. Application to Cellulose and Lignin. *Cellulose Chemistry and Technology*, 12:9–23, 1978.
- [22] G. A. Dorris and D. G. Gray. The Surface Analysis of Paper and Wood Fibres by ESCA. II. Application to Cellulose and Lignin. *Cellulose Chemistry and Technology*, 12:721–734, 1978.
- [23] C. D. Edgar and D. G. Gray. Smooth Model Cellulose I Surfaces from Nanocrystal Suspensions. *Cellulose*, 10(4):299–306, December 2003. URL <http://dx.doi.org/10.1023/A:1027333928715>.
- [24] K. Endo, Y. Kaneda, M. Aida, and D. P. Chong. Analysis of Valence XPS of $(\text{CH}_2\text{-CHR})_n$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{OH}$ and F), $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH})_n$ and $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$ Polymers by the Semiempirical Ham/3 MO Method Using the N-Mer ($\text{N}=2, 3, 4, 5$) Model. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56(8): 1131–1140, August 1995.
- [25] K. Endo, Y. Kaneda, H. Okada, D. P. Chong, and P. Duffy. Analysis of X-Ray Photoelectron Spectra of Eight Polymers by deMon Density-Functional Calculations Using the Model Oligomers. *Journal of Physical Chemistry*, 100 (50):19455–19460, December 1996.
- [26] K. Endo, S. Maeda, and M. Aida. Simulation of C 1s Spectra of C- and O-Containing Polymers in XPS by Ab Initio MO Calculations Using Model Oligomers. *Polymer Journal*, 29(2):171–181, 1997.
- [27] K. Endo, S. Koizumi, T. Otsuka, M. Suhara, T. Morohasi, E. Z. Kurmaev, and D. P. Chong. Analysis of XPS and XES of Diamond and Graphite by DFT Calculations Using Model Molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 22:102–108, 2001.
- [28] G. Ertl and J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH, 1985.
- [29] R. Foerch, G. Beamson, and D. Briggs. XPS Valence Band Analysis of Plasma-Treated Polymers. *Surface and Interface Analysis*, 17(12):842–846, November 1991. Plasma Polymer.
- [30] F. M. Fowkes. Attractive Forces At Interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, 56(12):40–52, December 1964. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ie50660a008>.
- [31] H. W. Fox and W. A. Zisman. The Spreading of Liquids on Low-Energy Surfaces. II. Modified Tetrafluoroethylene Polymers. *Journal of Colloid Science*, 7(2):109 – 121, 1952. ISSN 0095-8522. doi: DOI:10.1016/0095-8522(52)90054-8. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B759F-4CXCR90-1/2/0fea27a2804667c913f7cea923d9b485>.
- [32] H. W. Fox and W. A. Zisman. The Spreading of Liquids on Low-Energy Surfaces. III. Hydrocarbon Surfaces. *Journal of Colloid Science*, 7(4):428 – 442, 1952. ISSN 0095-8522. doi: DOI:10.1016/0095-8522(52)90008-1. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B759F-4CXCRJ1-2J/2/25aee5a00841e9bd6e7ca6168c133e1d>.

- [33] R.M. France and R.D. Short. Plasma Treatment of Polymers: The Effects of Energy Transfer from an Argon Plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene, and Polypropylene. A High-Energy Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *Langmuir*, 14(17):4827–4835, August 1998. ISSN 0743-7463. URL <http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in`doi=10.1021/la9713053>.
- [34] M. Frerichs. *Grundlegende Untersuchungen zur Oxidation und Korrosion von Aluminium und technischen Aluminium-Legierungen*. PhD thesis, Technische Universität Clausthal, 2007.
- [35] A. A. Galuska and D. E. Halverson. Quantitative Analysis of Surface Ethylene Concentrations in Ethylene-Propylene Polymers Using XPS Valence Bands. *Surface and Interface Analysis*, 26(6):425–432, May 1998.
- [36] R. J. Good. Contact Angle, Wetting, and Adhesion: A Critical Review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(12):1269–1436, 1992.
- [37] E. Grannemann and M. van der Wiel. Transport, Dispersion and Detection of Electrons, Ions and Neutrals. In E. E. Koch, editor, *Handbook of Synchrotron Radiation, Band 1*, volume 1, page 367. E. Koch, 1979.
- [38] P. Groning, M. Collaud, G. Dietler, and L. Schlapbach. Plasma Modification of Polymethylmethacrylate and Polyethyleneterephthalate Surfaces. *Journal of Applied Physics*, 76(2):887–892, July 1994.
- [39] A. Gömann. *Das Verhalten von Strontiumtitanat-Einkristallen unter Hochtemperaturbehandlung*. PhD thesis, Technische Universität Clausthal, 2004.
- [40] H. Hagstrum. Theory of Auger Neutralization of Ions at the Surface of a Diamond-Type Semiconductor. *Physical Review Letters*, 122:83, 1961.
- [41] Mohammed Hakkou, Mathieu Pétrissans, André Zoulalian, and Philippe Gérardin. Investigation of Wood Wettability Changes During Heat Treatment on the Basis of Chemical Analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 89(1):1 – 5, 2005. ISSN 0141-3910. doi: DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.017. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXS-4FRPRF5-1/2/144a36dabf62a93bb20124028f6208bf>.
- [42] Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki. Electron Spectroscopy Using Metastable Atoms as Probes for Solid Surfaces. *Chemical Reviews*, 97(6):1897–1952, 1997. ISSN 0009-2665. URL <http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in`doi=10.1021/cr940315v>.
- [43] R. Hemmen and H. Conrad. New Interpretation of Penning Spectra from Alkali-Metal Atoms Chemisorbed on Metal Surfaces. *Physical Review Letters*, 67(10):1314–1317, Sep 1991. doi: 10.1103/PhysRevLett.67.1314.
- [44] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, 1991.

- [45] H. Hotop, E. Kolb, and J. Lorenzen. The Temperature Dependence of Penning Ionization Electron Energy Spectra: He(2^3S)–Ar, N₂, NO, O₂, N₂O, CO₂. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 16(3):213 – 243, 1979. ISSN 0368-2048. doi: DOI:10.1016/0368-2048(79)80020-1. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGC-44C92XY-2Y/2/ddc6ea48754b9126e537b2d93c193136>.
- [46] Z. Hua, R. Sitaru, F. Denes, and R. Young. Mechanisms of Oxygen- and Argon-RF-Plasma-Induced Surface Chemistry of Cellulose. *Plasmas and Polymers*, 2(3):199–224, September 1997. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02766154>.
- [47] R. Hunger, W. Jaegermann, A. Merson, Y. Shapira, C. Pettenkofer, and J. Rappich. Electronic Structure of Methoxy-, Bromo-, and Nitrobenzene Grafted onto Si(111). *Journal Of Physical Chemistry B*, 110(31):15432–15441, August 2006.
- [48] O. Höfft. *Untersuchungen von Prozessen an molekularen Oberflächen mit Methoden der Oberflächenphysik*. PhD thesis, Technische Universität Clausthal, 2006.
- [49] O. Höfft, U. Kahnert, S. Bahr, and Kempter V. Interaction of NaI with Solid Water and Methanol. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(34):17115–17120, August 2006. ISSN 1520-6106. URL <http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in`doi=10.1021/jp0626014>.
- [50] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer, 2003.
- [51] C. Inoue, Y. Kaneda, M. Aida, and K. Endo. Simulation of XPS of Poly(Vinyl Alcohol), Poly(Acrylic Acid), Poly(Vinyl Acetate), and Poly(Methyl Methacrylate) Polymers by an Ab-Initio MO Method Using the Model Molecules. *Polymer Journal*, 27(3):300–309, 1995.
- [52] L.-S. Johansson and J. M. Campbell. Reproducible XPS on Biopolymers: Cellulose Studies. *Surface and Interface Analysis*, 36:1018–1022, 2004.
- [53] L. S. Johansson, J. M. Campbell, P. Fardim, A. H. Hulten, J. P. Boisvert, and M. Ernstsson. An XPS Round Robin Investigation on Analysis of Wood Pulp Fibres and Filter Paper. *Surface Science*, 584(1):126–132, June 2005.
- [54] L.-S. Johansson, J.M. Campbell, P. Fardim, A. Heijnesson Hulten, J.-P. Boisvert, and M. Ernstsson. An XPS Round Robin Investigation on Analysis of Wood pulp Fibres and Filter Paper. *Surface Science*, 584:126–132, 2005.
- [55] C. Jussiaux-Devilder, J. P. Moliton, R. Lazzaroni, J. L. Bredas, Y. Kihn, and J. Sevely. Relation Between Plasmons and Ion-Induced Damaging in Cellulosic Derivatives. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 36(2):319–323, January 1998.
- [56] Hidenobu Kaneko, Shuji Hosoya, Kenji Iiyama, and Junzo Nakano. Degradation of Lignin with Ozone: Reactivity of Lignin Model Compounds Toward Ozone. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 3(4):399–411, 1983. ISSN 0277-3813. URL <http://www.informaworld.com/10.1080/02773818308085171>.

- [57] W. Keller, H. Morgner, and W. A. Müller. Electron Spectroscopy of Liquid Mercury Under Impact of Metastable He(2^3S) Atoms. *Molecular Physics*, 58:1039 – 1052, 1986.
- [58] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata. *Handbook of HeI Photoelektron Spectra of Fundamental Organic Molecules*. Japan Scientific Societies Press, Tokyo and Halsted Press, New York, 1981.
- [59] N. Kishimoto, M. Furuhashi, and K. Ohno. Penning Ionization of Substituted Benzenes (Aniline, Phenol and Thiophenol) by Collision with He*(2^3S) Metastable Atoms. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 113(1):35–48, December 2000.
- [60] O. Kizilkaya, M. Ono, and E. Morikawa. Characterization of the Photo-Irradiation Effects on Polystyrene Ultrathin Films with Ultraviolet Photoemission Spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 151(1):34–39, March 2006.
- [61] L. Klarhöfer, F. Voigts, D. Schwendt, B. Roos, W. Viöl, O. Höfft, and W. Maus-Friedrichs. Fundamental Study of the Interaction of Ti Atoms with Spruce Surfaces. *Holzforschung*, 61(5):523–527, 2007. doi: 10.1515/HF.2007.081. URL <http://www.reference-global.com/doi/abs/10.1515/HF.2007.081>.
- [62] U. Kogelschatz. Filamentary, Patterned, and Diffuse Barrier Discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 30:1400–1408, 2002.
- [63] U. Kogelschatz. Fundamentals and Applications of Dielectric-Barrier Discharges. In *HAKONE VII Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Greifswald*, volume 1, pages 1–7, 2000.
- [64] S. Koizumi, A. Nakao, K. Endo, J. Maki, and M. Iwaki. Analysis of Valence XPS of Hydrocarbon Polymers Modified by He-Ion Bombardment. *Polymer Journal*, 33(8):621–628, 2001.
- [65] Stefan Krischok. *Wechselwirkung zwischen TiO_2 -Oberflächen und verschiedenen Adsorbatatomen und -molekülen*. PhD thesis, Technische Universität Clausthal, 2001.
- [66] O. Leisin, H. Morgner, and W. Müller. Ionization of O_2 By Metastable He(2^3S , 2^1S) at Thermal Collision Energy. *Zeitschrift für Physik A Atoms and Nuclei*, 304:23–30, 1982.
- [67] Yanping Li and D.Y. Li. Electron Work Function, Adhesion, and Friction Between 3d Transition Metals Under Light Loads. *Wear*, 259 (7-12):1432 – 1436, 2005. ISSN 0043-1648. doi: DOI:10.1016/j.wear.2005.01.027. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V5B-4G4MMD7-N/2/67fb63bed17fb193e271496de307019d>. 15th International Conference on Wear of Materials.
- [68] E. M. Liston. Plasma Treatment for Improved Bonding - A Review. *Journal of Adhesion*, 30(1-4):199–218, 1989.

- [69] N. Mertens, A. Wolkenhauer, M. Leck, and W. Viöl. UV Laser Ablation and Plasma Treatment of Wooden Surfaces – a Comparing Investigation. *Laser Physics Letters*, 3:380–384, 2006.
- [70] N. Mireault and G. G. Ross. Modification of Wetting Properties of CR39 by Plasma Source Ion Implantation. *Applied Surface Science*, 254(21):6908–6914, August 2008.
- [71] N. Mireault and G. G. Ross. Modification of Wetting Properties of PMMA by Immersion Plasma Ion Implantation. *Surface Review and Letters*, 15(4): 345–354, August 2008.
- [72] J. P. Moliton, C. Jussiaux, T. Trigaud, R. Lazzaroni, O. Lhost, J. L. Bredas, Y. Kihn, and J. Sevely. Relation between Plasmons and the Valence-Band Density of States in Polymethylmethacrylate: Influence of Ion Irradiation on Damage Selectivity. *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 73(5):763–778, May 1996.
- [73] J. P. Moliton, C. Jussiaux-Devilder, T. Trigaud, R. Lazzaroni, J. L. Bredas, S. Galaup, Y. Kihn, and J. Sevely. Plasmons as the Primary Mechanism of Ion-Induced Modifications in Polymers. *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 79(5):793–815, May 1999.
- [74] R. Morent, N. De Geyter, L. Gengembre, C. Leys, E. Payen, S. Van Vlierberghe, and E. Schacht. Surface Treatment of a Polypropylene Film with a Nitrogen DBD at Medium Pressure. *European Physical Journal-Applied Physics*, 43(3):289–294, September 2008.
- [75] C. E. Mortimer. *Das Basiswissen der Chemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1986.
- [76] S. Mähl, M. Neumann, B. Schneider, V. Schlett, and A. Baalman. Analysis of XPS Valence Band Spectra of Polymers Using a Density-Functional Theory Based Calculation of Model Oligomers. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 37(1):95–103, January 1999.
- [77] K. K. Okudaira, S. Hasegawa, P. T. Sprunger, E. Morikawa, V. Saile, K. Seki, Y. Harada, and N. Ueno. Photoemission Study of Pristine and Photo-degraded Poly(Methyl Methacrylate). *Journal of Applied Physics*, 83(8): 4292–4298, April 1998.
- [78] K. K. Okudaira, E. Morikawa, S. Hasegawa, P. T. Sprunger, V. Saile, K. Seki, Y. Harada, and N. Ueno. Radiation Damage of Poly(Methylmethacrylate) Thin Films Analyzed by UPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 88:913–917, March 1998.
- [79] M. Ono and E. Morikawa. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy Study of Synchrotron Radiation-Degraded Polyethylene Ultrathin Films. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(6):1894–1897, February 2004.

- [80] M. Ono, H. Yamane, H. Fukagawa, S. Kera, D. Yoshimura, K. K. Okudaira, E. Morikawa, K. Seki, and N. Ueno. UPS Study of VUV-Photodegradation of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Ultrathin Film by Using Synchrotron Radiation. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, 236:377–382, July 2005.
- [81] T. Otsuka, K. Endo, M. Suhara, and D. P. Chong. Theoretical X-Ray Photoelectron Spectra of Polymers by deMon DFT Calculations Using the Model Dimers. *Journal of Molecular Structure*, 522:47–60, April 2000.
- [82] D. K. Owens and R. C. Wendt. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13:1741–1747, 1969.
- [83] A. Petr, F. Zhang, H. Peisert, M. Knupfer, and L. Dunsch. Electrochemical Adjustment of the Work Function of a Conducting Polymer. *Chemical Physics Letters*, 385(1-2):140 – 143, 2004. ISSN 0009-2614. doi: DOI:10.1016/j.cplett.2003.12.065. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFN-4BFXWXB-4/2/5715f56ef93a88b4d032cdd7bb0073fd>.
- [84] H. D. Polaschegg. Spherical Analyser With Pre-Retardation. Technical report, Leybold-Heraeus GmbH & Co KG, 1974. .
- [85] P. Rehn and W. Viöl. Dielectric Barrier Discharge Treatments at Atmospheric Pressure for Surface Modifikation. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61(2):145–150, 2003.
- [86] J. Reece Roth. *Industrial Plasma Engineering*. Inst. of Physics Publ, 2001.
- [87] W. R. Salaneck. Photoelectron Spectroscopy of the Valence Electronic Structure of Polymers. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 12(4):267–296, 1984. ISSN 1040-8436. URL <http://www.informaworld.com/10.1080/01611598408244070>.
- [88] C. Satriano, G. Marletta, and B. Kasemo. Oxygen Plasma-Induced Conversion of Polysiloxane into Hydrophilic and Smooth SiO_x Surfaces. *Surface and Interface Analysis*, 40(3-4):649–656, March 2008.
- [89] Milan Sernek, Frederick A. Kamke, and Wolfgang G. Glasser. Comparative Analysis of Inactivated Wood Surface. *Holzforschung*, 58:22–31, 2004.
- [90] S. Shimada, T. Ida, K. Endo, M. Suhara, E. Z. Kurmaev, and D. P. Chong. Theoretical X-Ray Photoelectron and Emission Spectra of C-, N-, and O-Containing Polymers by Density-Functional Theory Calculations Using Model Molecules. *Polymer Journal*, 32(12):1030–1037, 2000.
- [91] P. Stracke. *Elektronenspektroskopische Untersuchungen der Metalladsorption auf MgO*. PhD thesis, Technische Universität Clausthal, 2000.
- [92] J. G. A. Terlingen, H. F. C. Gerritsen, A. S. Hoffman, and J. Feijen. Introduction of Functional Groups on Polyethylene Surfaces by a Carbon Dioxide Plasma Treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 57:969–982, 1995.

- [93] C. Tornow, P. L. M. Noeske, S. Dieckhoff, R. Wilken, and K. Gartner. Preparation and Characterization of Carbonate Terminated Polycrystalline $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ films. *Applied Surface Science*, 252(5):1959–1965, December 2005.
- [94] C. J. Van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury. Additive and Non-additive Surface Tension Components and the Interpretation of Contact Angles. *Langmuir*, 4(4):884–891, 1988. doi: 10.1021/la00082a018. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00082a018>.
- [95] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder G. E. Muilenberg. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division 6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie, Minnesota 55344, 1979.
- [96] P. Widsten, J.E. Laine, P. Qvintus-Leino, and S. Tuominen. Effect of High-Temperature Defibration on the Chemical Structure of Hardwood. *Holzfor-schung*, 56:51–59, 2002.
- [97] A. Wolkenhauer, A. Meiners, P. Rehn, G. Avramidis, M. Leck, and W. Viöl. Haftverbesserung von Holzbeschichtungen durch Plasma-Vorbehandlung. *Holztechnologie*, 3:40–47, 2005.
- [98] A. Wolkenhauer, A. Meiners, P. Rehn, G. Avramidis, M. Leck, and W. Viöl. Haftverbesserung von Holzbeschichtungen durch Plasma-Vorbehandlung. *Holztechnologie*, 3:40–47, 2005.
- [99] A. Wolkenhauer, G. Avramidis, H. Militz, and W. Viöl. Wood Modification by Atmospheric Pressure Plasma Treatment. In C.A.S. Hill, D. Jones, H. Militz, and G.A. Ormondroyd, editors, *Proceedings of the Third European Conference on Wood Modification*, pages 271–274, 2007.
- [100] A. Wolkenhauer, G. Avramidis, H. Militz, and W. Viöl. Investigation of Wood and Timber Surface Modification by Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure. *Plasma Processes and Polymers*, 4:470–474, 2007.
- [101] A. Wolkenhauer, G. Avramidis, E. Hauswald, H. Militz, and W. Viöll. Plasma Treatment of Wood Plastic Composites and Particle Boards to Enhance Surface Properties. *Holztechnologie*, 49:22–27, 2008.
- [102] A. Wolkenhauer, G. Avramidis, H. Militz, and W. Viöl. Plasma Treatment of Heat Treated Beech Wood – Investigation on Surface Free Energy. *Holzfor-schung*, 62(4):472–474, 2008. doi: 10.1515/HF.2008.074. URL <http://www.reference-global.com/doi/abs/10.1515/HF.2008.074>.
- [103] A. Wolkenhauer, H. Militz, and W. Viöl. Increased PVA-Glue Adhesion on Particle Board and Fibre Board by Plasma Treatment. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 66(2):143–145, April 2008. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00107-007-0217-1>.
- [104] A. Wolkenhauer, G. Avramidis, E. Hauswald, S. Loose, H. Militz, and W. Viöl. Investigation on the Drying Behaviour of Adhesives on Plasma-Treated Wood Materials. *Wood Research*, 8:accepted, 2009.

- [105] A. Wolkenhauer, G. Avramidis, E. Hauswald, H. Militz, and W. W. Viöl. Sanding vs. Plasma Treatment of Aged Wood: A Comparison with Respect to Surface Energy. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(1):18 – 22, 2009. ISSN 0143-7496. doi: DOI:10.1016/j.ijadhadh.2007.11.001. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW7-4R5F1V9-1/2/683dc59efecc8078315c4e36a60c1a10>.
- [106] X. Xu. Dielectric Barrier Discharge – Properties and Applications. *Thin Solid Films*, 390(1-2):237 – 242, 2001. ISSN 0040-6090. doi: DOI:10.1016/S0040-6090(01)00956-7. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW0-438555C-2G/2/6dd0db2f02a8bc193b2d00a786c874c9>.

Liste der Symbole und Abkürzungen

| Abkürzung | Beschreibung | Definition |
|-----------|---|------------|
| DMSO | Dimethylsulfoxid | page 29 |
| MIES | Metastable Induced Electron Spectroscopy | page 20 |
| MO | Molekülorbital | page 43 |
| PET | Polyethylenterephthalat | page 50 |
| PGMA | Propylenglykolmonoacetat | page 70 |
| PMMA | Polymethylmethacrylat | page 70 |
| PP | Polypropylen | page 70 |
| PVA | Polyvinylalkohol | page 70 |
| PVME | Polyvinylmethlether | page 43 |
| UPS | Ultraviolette Photoelektronen Spektroskopie | page 17 |
| XPS | X-ray Photoelektron Spectroscopy | page 16 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Schematische Zeichnung der Anlage in Labor 422 | 4 |
| 2.2 | Schematische Zeichnung des Halbkugelanalysators. | 5 |
| 2.3 | Potentialverlauf zwischen Probe und Spektrometer | 8 |
| 2.4 | Schematischer Aufbau der MIES-Quelle | 9 |
| 2.5 | Schematische Darstellung der Flugzeitseparation der MIES- und UPS-Strahlanteile. | 10 |
| 2.6 | Kentax Verdampfer mit vier Zellen und zugehöriger Elektronik. | 12 |
| 2.7 | Schematische Zeichnung (oben) und ein Foto (unten) der kombinierten Präparations-, Beahandlungs- und Schleusenkammer. | 13 |
| 3.1 | Schematischer Aufbau zur Photoemissionsspektroskopie. | 15 |
| 3.2 | Austrittstiefe der photoemitierten Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. | 18 |
| 3.3 | Schematischer Ablauf der Photoionisation in drei Stufen. | 18 |
| 3.4 | Energiediagramm einer UPS-Messung | 20 |
| 3.5 | Schematische Darstellung eines resonanten Transfers. | 21 |
| 3.6 | Schematische Darstellung der Augerneutralisation. | 22 |
| 3.7 | Schematische Darstellung der Augerabregung. | 24 |
| 3.8 | Graphische Darstellung des Autodetachment (AU). | 25 |
| 4.1 | XPS C 1s-Spektrum einer gepressten Ligninprobe. Fit mit vorgegebenen Parametern ist nicht sinnvoll. | 28 |
| 4.2 | XPS-Übersichtsspektrum einer typischen Ligninprobe, die mit Hilfe von DMSO präpariert wurde. Die Abwesenheit von Schwefel spricht für das vollständige Entweichen des Lösungsmittels. | 29 |
| 4.3 | Korrelations-Diagramm | 30 |
| 4.4 | Schematischer Aufbau der Plasmabehandlung. | 33 |
| 4.5 | Übliche Elektrodenanordnungen für eine dielektrisch behinderte Entladung | 35 |
| 5.1 | Precursoren von Lignin (Sinapylalkohol und Coniferylalkohol) sowie „Fingerprint-Moleküle“ Zimtalkohol, Phenol und Benzol | 42 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.2 | XPS C 1s Lignin | 43 |
| 5.3 | XPS Valenzband von unbehandeltem Lignin, Coniferylalkohol und Zim- talkohol. | 44 |
| 5.4 | UPS-Spektrum von Lignin und entsprechenden „Fingerprint“-Substan- zen. | 45 |
| 5.5 | MIES Lignin | 46 |
| 5.6 | UPS HeII Lignin | 47 |
| 5.7 | MIES- und UPS(HeII)-Spektren von gesputterten Ligninoberflächen, die in Abhängigkeit der gesputterten Zeit aufgetragen sind. | 49 |
| 5.8 | Vergleich der XPS C 1s-Spektren von unbehandeltem und in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandeltem Coniferylalkohol. | 51 |
| 5.9 | UPS(HeII)-Spektren von unbehandeltem Coniferylalkohol sowie in Ar- gon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandeltem Coniferylal- kohol. | 53 |
| 5.10 | UPS(HeI)-Spektren von unbehandeltem Coniferylalkohol sowie in Ar- gon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandeltem Coniferylal- kohol. | 56 |
| 5.11 | MIES-Spektren von unbehandeltem Coniferylalkohol sowie in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandeltem Coniferylalkohol. | 57 |
| 5.12 | XPS C 1s-Emission von unbehandeltem und 0,5, bzw. 2 Sekunden in synthetischer Luft plasmabehandeltem Lignin. | 58 |
| 5.13 | Eine mögliche Strukturformel von Lignin. | 59 |
| 5.14 | UPS(HeII)-Emission von unbehandeltem und 0,5, bzw. 2 Sekunden in synthetischer Luft plasmabehandeltem Lignin. | 60 |
| 5.15 | MIES-Emission von unbehandeltem und 0,5 bzw. 2 Sekunden in syn- thetischer Luft plasmabehandeltem Lignin. | 62 |
| 5.16 | XPS C 1s-Emission von unbehandeltem und 0,5 bzw. 5 Sekunden in Argon plasmabehandeltem Lignin. | 64 |
| 5.17 | | 65 |
| 5.18 | | 66 |
| 5.19 | Strukturformeln der verschiedenen Glukoseformen | 67 |
| 5.20 | XPS C 1s-Spektren von unbehandelter, in Ar, in N ₂ und in syntheti- scher Luft plasmabehandelter Glukose. | 68 |
| 5.21 | XPS N 1s-Spektrum von in Stickstoff plasmabehandelter Glukose. . . | 69 |
| 5.22 | UPS HeII von unbehandelter und Plasma behandelter Glukose | 71 |
| 5.23 | UPS(HeII)-Differenzspektren von unbehandelter und plasmabehandel- ter Glukose | 73 |
| 5.24 | MIES-Spektrum von unbehandelter Glukose und in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandelte Glukose. Zusätzlich ist noch ein MIES-Spektrum von Methanol von Höfft [49] abgebildet. | 75 |
| 5.25 | Strukturformel von Zellobiose. | 76 |
| 5.26 | XPS C 1s-Spektren von unbehandelter Zellobiose und in Argon, Stick- stoff sowie synthetischer Luft plasmabehandelte Zellobiose. | 77 |
| 5.27 | XPS-Übersichtsspektrum von in Stickstoff plasmabehandelter Zellobiose. | 78 |
| 5.28 | UPS(HeII)-Spektren von unbehandelter und in Argon, Stickstoff und synthetischer Luft plasmabehandelte Zellobiose. | 79 |
| 5.29 | Strukturformeln der für die Auswertung berücksichtigten Polymere. . | 80 |
| 5.30 | MIES-Spektren von unbehandelter und in Argon, Stickstoff und syn- thetischer Luft plasmabehandelte Zellobiose. | 81 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.31 | XPS C 1s-Rumpfniveau von aufgeschlammter Zellulose. Oben unbehandelt, unten 0,5 s in synthetischer Luft plasmabehandelt. | 83 |
| 5.32 | Vergleich der UPS(HeII)-Spektren von unbehandelter und in synthetischer Luft plasmabehandelter Zellulose. In rot das XPS-Valenzband-Spektrum aus [5]. | 85 |
| 5.33 | Vergleich der MIES Spektren von unbehandelter und in synthetischer Luft plasmabehandelter Zellulose. Unten in rot ist zusätzlich ein Differenzspektrum der behandelten und unbehandelten Zellulose abgebildet. | 86 |
| 5.34 | XPS-Übersichtsspektrum von unbehandeltem Holz. | 87 |
| 5.35 | XPS C1s-Spektrum von Holz und in Argon plasmabehandeltem Holz. | 88 |
| 5.36 | UPS-Spektrum von unbehandeltem Holz und in Argon plasmabehandeltem Holz. | 90 |
| 5.37 | MIES-Spektrum von unbehandeltem Holz und in Argon plasmabehandeltem Holz. | 91 |
| 5.38 | XPS C1s-Spektrum von Holz und in synthetischer Luft plasmabehandeltem Holz. | 92 |
| 5.39 | UPS-Spektrum von unbehandeltem Holz und in synthetischer Luft plasmabehandeltem Holz. | 93 |
| 5.40 | MIES-Spektrum von unbehandeltem Holz und in synthetischer Luft plasmabehandeltem Holz. | 94 |
| 6.1 | Gleichgewichtszustand eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche . . | 96 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Vergleich der Betriebsmodi des verwendeten Halbkugelanalysators. . . | 7 |
| 2.2 | Typische Betriebsparameter der MIES-Quelle. | 11 |
| 2.3 | Emittierte Linien und zugehörige Intensitäten der Omicron HIS13. . . | 11 |
| 2.4 | Betriebsparameter der HIS 13 UPS(HeI/HeII)–Quelle. | 12 |
| 4.1 | Tabelle der verwendeten Fingerprint-Moleküle für Zellulose und Lignin. | 32 |
| 4.2 | Verdampfungsparameter der verwendeten „Fingerprint“-Moleküle. . . | 32 |
| 4.3 | Plasmaquelleneigenschaften einer homogenen dielektrisch behinderten Entladung bei Atmosphärendruck (One Atmosphere Uniform Glow Discharge „OAUGDP“) bei den charakteristischen Arbeitsgasen He, Ar, N ₂ O, CO ₂ und Luft. | 35 |
| 5.1 | Zuordnung der Beiträge zu den Spektren von Lignin und den „Finger- print“-Molekülen. | 48 |
| 5.2 | Auswertung der C 1s Spektren von unbehandeltem und unterschiedlich plasmabehandeltem Coniferylalkohol. | 52 |
| 5.3 | Zusammenfassung der einzelnen Beiträge der Coniferyl – Valenzband- spektren (Hyd: Hydroxy–Gruppen, Met: Methoxyl–Gruppen) Zunah- men, bzw. Abnahmen sind durch (+) und (-) gekennzeichnet | 55 |
| 5.4 | Zusammenfassung der einzelnen Beiträge der Lignin – Valenzband- spektren (Hyd: Hydroxy–Gruppen, Met: Methoxyl–Gruppen). Zunah- men, bzw. Abnahmen sind durch (+) und (-) gekennzeichnet. | 65 |
| 5.5 | Zusammenstellung der berücksichtigten Polymere. | 70 |
| 5.6 | Auflistung der Beiträge zum Valenzband der Glukose. Dominante Bei- träge in den jeweiligen Bereichen sind mit (+) gekennzeichnet. Die in- folge der Plasmabehandlung entstanden Beiträge sind in die Gruppen (a') bis (c') unterteilt. Die Ablürzung nb steht für „nicht bindend“. . . | 74 |

Lebenslauf

Name und Anschrift: Lothar Klarhöfer
Riemannstraße 21
Tel.: 0551 / 7909712
lothar@klarhoefer.net

Geburtsdatum: 06.06.1974
Geburtsort: Kassel
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig
Wohnort: Göttingen

| Daten | Tätigkeit |
|-----------------------|--|
| 1981-1985 | Besuch der Grundschule am Schenkelsberg in Kassel |
| 1985-1995 | Besuch des Gymnasiums Engelsburg in Kassel |
| 22.06.1995 | Bestandene Abiturprüfung |
| 03.07.1995-31.07.1996 | Ableistung des Zivildienstes im Ludwig-Noll-Krankenhaus, Klinik für Psychiatrie der Städtischen Kliniken Kassel |
| 01.08.1996-31.01.1999 | Praktikum bei der Firma Henschel Wehrtechnik GmbH im Bereich Wehrtechnik Vorentwicklung, Systeme, Projekte. Manuelles Bearbeiten von Werkstoffen, Arbeiten an Formgebungsmaschinen, Wärme- und Oberflächenbehandlung, Verbindungs- und Montagetechnik, Mess- und Prüftechnik |
| 01.03.1997 | Immatrikulation an der Fachhochschule Hildesheim / Holzminden / Göttingen |

| | |
|-----------------------|--|
| 01.03.1999-09.07.1999 | Erstes Praxissemester bei der DLR Göttingen Konstruktion von Aufnahmen für Messapparaturen (AutoCAD), Erstellen eines Programms zur Mess- datenauswertung in C |
| 01.08.2000-03.04.2001 | Zweites Praxissemester und Diplomarbeit im Laser- labor der FH Hildesheim / Holzminde / Göttingen, Abschluss: Diplomingenieur (FH) Aufbau und Erprobung einer Apparatur zur Plasmapeschichtung von Oberflächen bei Atmo- sphärendruck mit Hilfe einer stillen Entladung |
| 17.04.2001-09.12.2004 | Ergänzungsstudiengang Physik / Physikalische Technologien an der TU-Clausthal. Abschluss: Di- plom Physiker, Gesamtnote: „gut“ |
| 01.01.2005-31.03.2009 | Promotion an der TU-Clausthal, Abteilung für Atom- und Molekülphysik an Oberflächen Titel der Dissertation: Elektronenspektroskopische Untersuchungen an funktionalisiertem Holz und Holzbestandteilen |

Göttingen den 30. März 2009
Lothar Klarhöfer

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Material- und Naturwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Datum

Unterschrift

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Datum

Unterschrift